



# Étude expérimentale et théorique de la fragmentation de Composés Organiques Volatils pour des applications environnementales

Alexis Chollet

## ► To cite this version:

Alexis Chollet. Étude expérimentale et théorique de la fragmentation de Composés Organiques Volatils pour des applications environnementales. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT: 2015PA112029 . tel-01179825

**HAL Id: tel-01179825**

**<https://theses.hal.science/tel-01179825>**

Submitted on 23 Jul 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE MIPEGE  
CENTRE DE SCIENCES NUCLÉAIRE ET DE SCIENCES DE LA MATIÈRE  
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

DISCIPLINE : PHYSIQUE

## THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 20 mars 2015 par

**Alexis Chollet**

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE LA  
FRAGMENTATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS  
POUR DES APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES

**Composition du jury :**

Rapporteurs :	M. Spezia Riccardo	CR1 CNRS (LAMBE - Université d'Evry)
	M. Hassouni Khaled	Professeur (LSPM - Université Paris 13)
Examineurs :	Mme Carrasco Nathalie	Maître de Conférences (LATMOS - UVSQ)
	Mme Mestdagh Hélène	Professeur (LCP - Université Paris-Sud)
Directeur de thèse :	M. Pierre Désesquelles	Professeur (CSNSM - Université Paris-Sud)
Co-directeur de thèse :	M. Pierre Tardiveau	Maître de Conférences (LPGP - Université Paris-Sud)



---

# Remerciements

---

*Je tiens à remercier tout d'abord à remercier l'équipe DIREBIO du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas et l'équipe SNO du Centre des Sciences Nucléaires et des Sciences de la Matière pour m'avoir accueilli et permis de réaliser ce travail. Je souhaite aussi remercier Khaled Hassouni et Riccardo Spezia pour avoir bien voulu être les rapporteurs de mon manuscrit, Nathalie Carrasco d'avoir accepté de faire parti de mon jury et Hélène Mestdagh pour l'avoir présidé.*

*J'aimerais ensuite remercier Pierre Désesquelles et Pierre Tardiveau pour m'avoir permis de réaliser ce travail passionnant et pour leur aide dans sa réalisation, ainsi que Pascal Jeanney, Blandine Bournonville, Joël Baudet et François Jourdain pour leur aide sur la mise en place du montage expérimental et Stéphane Pasquiers pour son aide dans l'interprétation des mesures expérimentales. Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont fait que ces trois années sont passées très vite. Virginie et Sabrina pour leur accueil à mon arrivé, Sophie pour m'écouter quand je n'arrivais plus à travailler, Simon pour nos sessions de Diablo III en coop, Adrien, Benjamin et Stéphane pour les soirées poker et les barbecues. Thilleli et Vannessa qui le temps d'un déjeuner me permettait d'oublier les problèmes de la journée et de bien rigoler. Et particulièrement Lise qui m'écoutait pendant nos pauses cigarettes et m'a permis de résoudre un certain nombre de problèmes au cours de cette thèse. Merci à tous*

*Enfin j'aimerais particulièrement remercier mes parents et ma famille qui m'ont toujours soutenu tout au long de mon cursus universitaire malgré mes changements soudains d'orientation et surtout Julie qui m'a supporté pendant ces trois années et la phase de rédaction sans jamais rien dire, bien qu'on ne soit pas parti en vacances ensemble l'été dernier pour que je puisse finir. De tout cœur merci.*

*Et merci à tout ce qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre et que j'aurais oublié de citer.*





---

# Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Conversion des C.O.V : utilisation des plasmas non-thermiques</b>	<b>5</b>
1.1 Les COV : une pollution anthropique . . . . .	5
1.1.1 Définition d'un COV . . . . .	5
1.1.2 Origine des émissions . . . . .	6
1.1.3 Les techniques de traitement de COV . . . . .	7
1.1.3.1 Les techniques destructrices . . . . .	10
1.1.3.2 Les techniques récupératrices des COV . . . . .	11
1.2 Les plasmas non-thermiques . . . . .	14
1.2.1 Mécanisme de formation d'une décharge électrique . . . . .	16
1.2.1.1 Le mécanisme de Townsend . . . . .	17
1.2.1.2 Propagation des streamers . . . . .	21
1.2.2 Les décharges à pression atmosphérique . . . . .	25
1.2.2.1 Les décharges couronnes . . . . .	25
1.2.2.2 Les Décharges à Barrière(s) Diélectrique(s) (DBD) . . . . .	27
1.2.2.3 Les décharges pré-ionisées . . . . .	28
1.3 La réactivité dans un plasma non-thermique . . . . .	30
1.3.1 La phase d'excitation : l'impact électronique . . . . .	31
1.3.2 La phase de relaxation : la post-décharge . . . . .	33
1.3.3 La conversion de composés organiques volatils . . . . .	35
1.3.3.1 Schéma réactionnel général de décomposition . . . . .	35
1.3.3.2 Schéma dans le cas du propane . . . . .	36
1.4 Conclusions . . . . .	37
<b>2 Mise en œuvre expérimentale</b>	<b>39</b>
2.1 Le réacteur à décharge . . . . .	39
2.2 Le générateur d'impulsion Haute-Tension . . . . .	41
2.2.1 L'impulsion Haute-Tension . . . . .	41

2.2.2	Commutation des éclateurs et synchronisation du déclenche- ment . . . . .	44
2.2.3	Les perturbations électromagnétiques . . . . .	46
2.3	Les diagnostics électriques . . . . .	46
2.3.1	La sonde de tension . . . . .	47
2.3.2	La sonde de courant . . . . .	48
2.3.3	Le calcul de l'énergie de décharge . . . . .	48
2.4	Les diagnostics optiques . . . . .	49
2.4.1	L'imagerie ultra-rapide . . . . .	49
2.5	Mélange gazeux et caractérisation des espèces . . . . .	50
2.5.1	L'injection et le mélange de gaz . . . . .	50
2.5.2	La chromatographie gazeuse . . . . .	51
2.5.3	L'analyseur d'ozone . . . . .	54
2.6	Conclusions . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Résultats expérimentaux : application à la conversion du propane</b>	<b>57</b>
3.1	Les caractéristiques électriques et spatio-temporelles de la décharge DCNHC . . . . .	57
3.1.1	L'énergie de la décharge DCNHC . . . . .	57
3.1.2	Le développement spatio-temporel de la décharge DCNHC . . . . .	60
3.1.3	Influence de la nature de l'anode . . . . .	66
3.1.4	Influence de la composition du mélange gazeux . . . . .	68
3.2	La décomposition du propane dans une décharge DCNHC . . . . .	70
3.2.1	Décomposition par un plasma d'azote . . . . .	70
3.2.2	Effet de l'ajout d'oxygène . . . . .	74
3.2.3	Comparaison de l'efficacité de la DCNHC avec d'autres décharges non-thermiques . . . . .	78
3.3	Conclusions . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Approche statistique de la fragmentation de molécules organiques hétéroatomiques : le modèle microcanonique</b>	<b>85</b>
4.1	Principe du modèle microcanonique . . . . .	86
4.2	Le modèle microcanonique de fragmentation . . . . .	89
4.2.1	Le poids microcanonique algorithmique . . . . .	89
4.2.2	La représentation de la structure des molécules . . . . .	90
4.2.3	La génération des partitions et poids combinatoire $w_{comb}$ . . . . .	91
4.2.4	Le poids lié à la dégénérescence électronique des fragments $w_e$ . . . . .	99
4.2.5	Le poids lié à la rotation des fragments $w_\phi$ . . . . .	100
4.2.6	Le poids lié au non-recouvrement des fragments, $w_r$ . . . . .	101
4.2.7	Le poids lié aux énergies d'excitation internes et cinétiques des fragments $w_{qpl}$ . . . . .	102

4.2.8	La probabilité d'occurrence d'une partition . . . . .	105
4.3	La constitution de la base de données des fragments : les calculs <i>ab-initio</i> . . . . .	105
4.3.1	Les bases de fonctions . . . . .	108
4.3.2	Les méthodes de calcul . . . . .	110
4.3.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité — DFT . . . . .	114
4.4	Conclusion . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Résultats du modèle et comparaison avec les expériences</b>	<b>117</b>
5.1	La constitution de la base de données pour le modèle . . . . .	117
5.1.1	Effets de la méthode de calcul et de la base de fonctions sur la géométrie d'équilibre . . . . .	118
5.1.2	Effets de la méthode et de la base de fonctions sur la déter- mination de l'énergie du niveau fondamental . . . . .	120
5.2	Résultats de la fragmentation pour le propane et le propène . . . . .	120
5.2.1	Diagramme de fragmentation du propane . . . . .	120
5.2.1.1	Comparaison des résultats pour les deux expres- sions de $w_{comb}$ . . . . .	123
5.2.2	Diagramme de fragmentation du propène . . . . .	131
5.3	Comparaison des probabilités d'occurrence obtenues grâce au mod- èle avec les mécanismes connus de décomposition du propane et du propène . . . . .	133
5.3.1	Les résultats expérimentaux de la décharge UV510 . . . . .	135
5.3.2	Les résultats expérimentaux de la décharge DCNHC . . . . .	137
5.4	Conclusions . . . . .	138
	<b>Bibliographie</b>	<b>147</b>



---

## Liste des figures

---

1.1	Liste non-exhaustive des principales sources d'émission de COV [1].	7
1.2	Suivi temporel des émissions de COV par secteur d'activité [2]. . . . .	8
1.3	Répartition des émissions de COV par secteur pour les années 1990 (à gauche) et 2012 (à droite)[2]. . . . .	8
1.4	Principales techniques de traitement des émissions de COV [1]. . . . .	9
1.5	Schéma d'une installation d'oxydation thermique (à gauche) et d'oxydation thermique régénérative (à droite) [1]. . . . .	10
1.6	Schéma de principe d'une installation de traitement par adsorption sur charbon actif [1]. . . . .	12
1.7	Schéma de principe d'une installation de condensation cryogénique par fluide cryogénique [1]. . . . .	13
1.8	Domaine d'efficacité optimale des techniques de traitement des COV en fonction du débit et de la concentration à traiter[1]. . . . .	13
1.9	Densité et température électroniques de quelques plasmas naturels[5].	15
1.10	Densité et température électroniques de quelques plasmas artificiels [5]. . . . .	16
1.11	Schéma de principe de multiplication d'une avalanche électronique.	19
1.12	Courbes de Paschen calculées pour différents gaz à partir des valeurs de $A$ et $B$ de [8] et [11]. . . . .	20
1.13	À gauche (a) : injection des électrons énergétiques en aval de l'avalanche. À droite (b) : constriction de l'injection avec la propagation de l'avalanche [15]. . . . .	22
1.14	Schéma de la propagation d'un streamer positif depuis l'anode par photo-ionisation. . . . .	23
1.15	Profil du champ électrique sur l'axe pour une décharge couronne pointe/plan. Influence de la charge d'espace. . . . .	27
1.16	Différentes configurations possibles du diélectrique : une électrode (à gauche), deux électrodes (au milieu) ou dans l'espace inter-électrodes (à droite). . . . .	28
1.17	Schéma d'un réacteur de décharge pré-ionisée, issu de [25]. . . . .	29

1.18	Temps caractéristiques des différents processus physico-chimiques dans les plasmas non-thermiques (issu de [31]). . . . .	31
1.19	Répartition de la puissance (en %) entre les différents types de collisions électroniques avec l'azote ( $N_2$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) en fonction de l'énergie moyenne des électrons. Issu de [8] . . . . .	32
2.1	Schéma du réacteur de décharge diffuse fil-cylindre coaxial . . . . .	40
2.2	Profil radial du champ électrique dans l'espace inter-électrodes du réacteur fil-cylindre pour différents potentiels. . . . .	41
2.3	Schéma de principe du générateur d'impulsions haute-tension. . . . .	42
2.4	Tension typique en sortie d'un générateur de type Marx à 2 étages . . . . .	43
2.5	Schéma de l'éclateur à déclenchement contrôlé : (à gauche) électrode à potentiel flottant (à droite) configuration des 3 électrodes. . . . .	45
2.6	Schéma de la sonde de tension coaxiale (à gauche), schéma électrique équivalent (à droite). . . . .	47
2.7	Schéma électrique du shunt coaxial résistif. . . . .	48
2.8	Signaux de tension, courant réel et énergie de la décharge. . . . .	49
2.9	Schéma d'un détecteur FID [39]. . . . .	52
2.10	Schéma d'un injecteur splitless [39]. . . . .	53
2.11	Chromatogramme type du propane. . . . .	53
2.12	Courbe de calibration du propane. . . . .	54
3.1	Signaux électriques types de tension et courant de la décharge DC-NHC. . . . .	59
3.2	Signal type de l'énergie de la décharge DCNHC. . . . .	59
3.3	Champ électrique radial pour une tension de 80 kV appliquée à une anode de 50 $\mu m$ de diamètre. . . . .	60
3.4	Décharge DCNHC pour une anode de tungstène, pour une tension de 80 kV et un temps d'ouverture de l'intensificateur de 15 ns. . . . .	61
3.5	Développement spatio-temporel de la décharge DCNHC pour une anode en tungstène, une tension de 80 kV. Le temps d'ouverture de l'intensificateur est variable et indiqué en haut à droite de chaque image. . . . .	63
3.6	Force décélétratrice dans l'air ( $Z = 14.4$ ) à pression atmosphérique en fonction de l'énergie des électrons. . . . .	65
3.7	Variation de l'énergie cinétique d'un électron sous l'effet du champ électrique dans l'air à la pression atmosphérique dans la zone de champ électrique supérieure à 450 kV $cm^{-1}$ . . . . .	65

3.8	Développement spatio-temporel de la décharge DCNHC pour une anode en cuivre, une tension de 80 kV. Le temps d'ouverture de l'intensificateur est variable et indiqué en haut à droite de chaque image. . . . .	67
3.9	Décharge DCNHC dans l'azote pour une anode de tungstène et une impulsion de 100 kV et 135 mJ avec un temps d'intégration de 20 ns. . . . .	69
3.10	Décharge DCNHC dans l'air pour une anode de tungstène et une impulsion de 100 kV et 135 mJ avec un temps d'intégration de 20 ns en présence de 750 ppm (à gauche) et 1500 ppm (à droite) de propane. . . . .	69
3.11	Chromatogramme pour une concentration initiale de 1500 ppm et une fréquence de 4 Hz. . . . .	71
3.12	Concentration de propane converti et de propène produit en fonction de la concentration initiale pour 10 décharges et une énergie moyenne déposée de 130 mJ par décharge. . . . .	75
3.13	Concentration des sous-produits (hors propène) de la décomposition du propane en fonction de la concentration initiale pour 10 décharges et une énergie moyenne déposée de 130 mJ par décharge. Les points mesures des concentrations de l'acétylène et de l'éthène correspondent aux cas où insaturés à 2 carbones sont considérés comme étant composé soit à 100% d'acétylène, soit à 100% d'éthène. . . . .	75
3.14	Production d'ozone par la décharge DCNHC et une décharge DBD de 65 mJ. . . . .	76
3.15	Concentration d'ozone produit par la décharge pour différentes concentrations initiales de propane et une énergie moyenne déposée d'environ 130 mJ. . . . .	77
3.16	Chromatogramme de la décomposition de 1500 ppm de propane par un plasma d'azote(80%)-oxygène(20%). . . . .	78
3.17	Comparaison du propane converti pour un plasma d'azote et d'un mélange azote(80%)-oxygène(20%) et une énergie de décharge de 130 mJ . . . . .	79
3.18	Comparaison de l'efficacité de conversion du propane entre les décharges DCNHC et DBD[47]. . . . .	80
3.19	Comparaison de l'efficacité énergétique de conversion du propane entre les décharges DCNHC et DBD[47]. . . . .	81
3.20	Comparaison de l'efficacité de conversion du propane entre 10 décharges DCNHC de $97 \text{ J L}^{-1}$ successives et une décharge UV510 [32]. . . . .	82
3.21	Comparaison de l'efficacité énergétique de conversion du propane entre 10 décharges DCNHC de $97 \text{ J L}^{-1}$ successives et une décharge UV510 [32]. . . . .	82
4.1	Graphe représentant le propane $\text{C}_3\text{H}_8$ . . . . .	91



4.2	Probabilités MMC d'occurrence des partitions de la fragmentation du propane considéré comme étant un agrégat de 3 carbones et 8 hydrogènes. . . . .	93
4.3	Graphe $\Gamma_{C_2H_6}$ , représentant la structure de l'éthane. . . . .	96
4.4	Détermination des partitions du C3 et de leur poids. Dans l'arbre de gauche, chaque nœud correspond à une liaison (le numéro est indiqué au-dessus). Cette liaison peut être soit rompue (r), soit existante (e). Le programme récursif opère sur chacun des nœuds de l'arbre en commençant par la racine. Les opérations effectuées sont les suivantes : 1) si le numéro de la liaison est supérieur au nombre de liaisons, déterminer la partition, 2) sinon, rompre la liaison et s'appeler lui-même pour la liaison suivante, 3) rétablir la liaison et s'appeler lui-même pour la liaison suivante, 4) revenir au nœud précédent. Le tableau de droite donne le poids combinatoire des partitions. . . . .	99
4.5	Exemple de structure algorithmique d'une molécule. Les atomes $a_i$ sont composés de trois champs (nature de l'élément, numéro de l'atome, pointeur sur la première liaison), les liaisons $l_i$ sont composées de trois champs (pointeur sur l'atome placé à l'extrémité, logique indiquant si la liaison est rompue ou non, pointeur sur la liaison suivante). Le symbole nil indique l'absence de pointeur. Le pointer $a_1$ suffit à retrouver le graphe complet de la molécule . . . .	100
4.6	Comparaison des probabilités calculées par convolution et par méthode Monte-Carlo pour l'éthane. . . . .	104
4.7	Comparaison des probabilités calculées par convolution et par méthode Monte-Carlo pour l'éthène. . . . .	104
4.8	Structure du propane. . . . .	106
5.1	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation pour les 3 bases de propriétés. . . . .	122
5.2	Probabilité d'occurrence des partitions du propène en fonction de l'énergie d'excitation pour les 3 bases de propriétés. . . . .	122
5.3	Logarithme de la probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>G2</b> . . . . .	125
5.4	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>G2</b> . . . . .	126
5.5	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode b3lyp/6-311++G <sup>**</sup> . . . . .	126

5.6	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>G2</b> en excluant l'apparition de l'état singulet de CHCCH. . . . .	129
5.7	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>b3lyp/6-311++G**</b> en excluant l'apparition de l'état singulet de CHCCH. . . . .	129
5.8	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>G2</b> en excluant l'apparition de l'état triplet de CHCCH. . . . .	130
5.9	Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>b3lyp/6-311++G**</b> en excluant l'apparition de l'état triplet de CHCCH. . . . .	130
5.10	Convolution entre la multiplicité des partitions et l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>G2</b> . . . . .	131
5.11	Convolution entre la multiplicité des partitions et l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>b3lyp/6-311++G**</b> . . . . .	132
5.12	Probabilité d'occurrence des partitions du propène en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>G2</b> . . . . .	134
5.13	Probabilité d'occurrence des partitions du propène en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode <b>b3lyp/6-311++G**</b> . . . . .	134



---

## Liste des tableaux

---

1.1	Liste non-exhaustive des effets directs des COV sur la santé. . . . .	6
1.2	Expression du champ électrique inhomogène pour certaines géométries (perpendiculairement à l'axe de symétrie). . . . .	26
1.3	Notation des états excités effectifs de l'azote et de l'oxygène, issu de [25]. . . . .	33
3.1	Liste non-exhaustive des réactions se produisant en post-décharge. Les coefficients réactionnels sont donnés par la fonction d'Arrhenius $k = AT_g^n \exp(-E/(R T_g))$ , où $T_g$ est la température du mélange gazeux en Kelvin. Le paramètre $A$ est donné en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ pour des collisions à deux corps. [32] . . . . .	72
4.1	Isomères du propène $\text{C}_3\text{H}_6$ . . . . .	94
5.1	Géométrie d'équilibre de différents fragments de type $\text{C}_n\text{H}_m$ : distances inter-atomiques théoriques pour 3 méthodes de calcul <i>ab-initio</i> et expérimentales. . . . .	119
5.2	Géométrie d'équilibre de différents fragments de type $\text{C}_n\text{H}_m$ : angles inter-atomiques théoriques pour 3 méthodes de calcul <i>ab-initio</i> et expérimentaux. . . . .	121
5.3	Énergies de dissociation minimales calculées et expérimentale de plusieurs fragments. . . . .	123
5.4	Les énergies $E + \text{ZPE}_1$ , $E + \text{ZPE}_2$ , $E + \text{ZPE}_3$ et $E + \text{ZPE}_{\text{ref}}$ sont exprimées en Hartree et proviennent de calculs <i>ab-initio</i> utilisant respectivement les méthodes $6 - 311 + \text{G}^*$ , $6 - 311 + \text{G}^{**}$ et G2. La grandeur $\Delta E_1$ est la différence entre les énergies $E + \text{ZPE}_1$ et $E + \text{ZPE}_{\text{ref}}$ , $\Delta E_2$ est la différence entre les énergies $E + \text{ZPE}_2$ et $E + \text{ZPE}_{\text{ref}}$ et $\Delta E_3$ est la différence entre les énergies $E + \text{ZPE}_3$ et $E + \text{ZPE}_{\text{ref}}$ . Ces trois grandeurs sont exprimées en Hartree. . . . .	124
5.5	Énergies de liaison (en eV) pour le propane et le propène, issues de [65] et des calculs <i>ab-initio</i> . . . . .	133

5.6	Rapport de branchement entre les différentes voies de dissociation possibles. . . . .	137
-----	--	-----

---

# Abstract

---

Ce travail de thèse porte sur l'étude expérimentale et théorique de la fragmentation de molécules organiques. Nous avons pour cela construit un nouveau réacteur plasma non-thermique et transformé un modèle statistique de fragmentation nucléaire (Microcanonical Metropolis Monte Carlo ou MMMC) pour décrire la fragmentation d'espèces  $C_nH_m$ . Le plasma non-thermique est créé par une impulsion nanoseconde haute-tension (100 kV) avec un front de montée très raide ( $15\text{-}20\text{ kV ns}^{-1}$ ). Cette impulsion permet d'obtenir un volume plasmagène diffus important et de créer de fortes densités d'espèces réactives (radicaux, métastables, etc.) pouvant réagir avec les molécules organiques. Dans le cas de la fragmentation du propane, la décharge hors-équilibre considérée permet de générer comme sous-produits majoritaires du méthane, de l'éthane et du propène. Son efficacité énergétique de conversion est deux fois plus élevée que celle obtenue dans le cas d'une décharge à barrière diélectrique ou d'une décharge pré-ionisée. Le modèle MMMC décrit, pour une énergie fixée, l'espace des phases accessible au système. L'ensemble des degrés de libertés statiques (dégénérescences, excitation interne, localisation, etc.) et dynamiques (translation et rotation) de tous des fragments de la molécule parent sont pris en compte. Les caractéristiques physiques des fragments (énergies de dissociations, géométries, fréquences de vibration, etc.), nécessaires pour ces calculs, sont déterminées à l'aide d'un code ab-initio. Différentes méthodes de calcul (composite ou DFT) et différents niveaux de calcul (sans ou avec polarisation de l'hydrogène) ont été comparés aux données expérimentales. Nous avons montré que la prise en compte de la polarisation de l'hydrogène avait une influence importante sur les résultats. Les probabilités des voies de fragmentation en fonction de l'énergie d'excitation pour les deux méthodes sont relativement proches. Les principaux écarts s'expliquent par des différences d'énergie du fondamental de certains fragments. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux est indirecte car le modèle MMMC ne décrit que la phase de fragmentation. Les produits résultants vont ensuite réagir entre eux et avec le milieu pendant et après l'excitation plasma. L'évolution cinétique complexe des produits doit donc être prise en compte. D'autre part, la distribution d'énergie déposée dans

la molécule parent par les états métastables de l'azote et les collisions électroniques doit également être déterminée. Ces deux étapes sont nécessaires pour obtenir des résultats théoriques comparables aux observables expérimentales. Cette étude sera une prolongation naturelle de notre travail. Les résultats expérimentaux semblent toutefois montrer que le modèle surestime le nombre de ruptures de liaisons C–H. Ceci est probablement dû au fait que la première étape du modèle, la construction des fragments, opère uniquement par rupture de liaisons dans la molécule de propane ou de propène parent. Les molécules fragments  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  ne sont donc pas autorisées alors qu'un schéma réactionnel les produisant en une étape est envisageable (et que les fragments  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  sont mesurés en abondance). L'énergie non consommée dans leur production est donc reportée sur la rupture de liaisons C–H.

This thesis is an experimental and theoretical study of organic compounds fragmentation. For this purpose, we had to build a new non-thermal plasma reactor and modify a statistical model used for nuclear fragmentation (Microcanonical Metropolis Monte Carlo or MMMC) to describe the fragmentation of  $C_nH_m$  types species. The non-thermal plasma is created by a nanosecond high-voltage (100 kV) pulse with a steep rise front ( $15\text{-}20\text{ kV ns}^{-1}$ ). This pulse allows to have a large volume of diffuse plasma and to create important quantities of reactive species (radicals, metastables, etc.), which could react with organic molecules. In the case of propane fragmentation, the non-equilibrium discharge used allows to produce as major by-products methane, ethane and propene. The energetic efficiency of the conversion by this discharge is twice more efficient than the one obtained with a dielectric barrier discharge or a pre-ionised discharge. The MMMC model describes, for a given energy, the accessible phase space for the system. All static (discrepancy, internal excitation, position, etc.) and dynamic (translation and rotation) degrees of freedom for every fragment of the initial molecule are taken into account. The physical properties (dissociation energies, geometry, vibrational frequencies, etc.) of each fragment are needed to perform calculations and are obtained by using an ab-initio code. Different computation methods (composite or DFT) and different levels of calculation (with or without hydrogen polarisation) have been compared to experimental values. We have shown that the hydrogen polarisation has an important influence on the properties. Probabilities of fragmentation paths are slightly identical between the two methods. The main differences are explained by the existence of a variation between the ground energy of some fragments. Comparison between theoretical and experimental results is indirect because the MMMC model only described the fragmentation phase. By-products will react between them and with their environment during and after the excitation phase. The complex kinetic evolution of the by-products must be taken into account. Moreover, the energetic distribution injected in the initial molecule by metastable states of nitrogen and electronic collisions must be determined. These two steps are required to obtain theoretical results, which could be compared to experimental ones. This study should be the following work after our study. Experimental results seem to suggest that the model overestimates the number of C–H bonds, that are broken. Probably, because the first step of the model, the construction of fragments, works only by breaking bonds in the initial molecule of propane and propene. The fragments  $H_2$  and  $CH_4$  are not allowed, but their production in one reaction is possible ( $C_3H_6$  and  $C_2H_4$  are experimentally measured). Non-used energy by their production is reported to break C–H bonds.





---

# Introduction

---

De nombreuses études ont été menées ces dernières années avec comme objectif d'utiliser des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique comme procédés de conversion *in-situ* de polluants dans un effluent gazeux. Les propriétés de réactivité chimique et le faible coût énergétique de ce type de plasma par rapport aux techniques de traitement par oxydation thermique en font une méthode intéressante pour des applications concernant le traitement de débits gazeux et/ou de concentrations faibles, notamment la purification de l'air intérieur. Dans ce cas, les polluants cibles sont principalement des composés organiques volatils (COV). Ce travail se focalise sur les avantages que pourrait apporter l'utilisation de décharges nanosecondes dans la destruction de polluants, notamment par rapport à des décharges à barrière diélectrique plus largement étudiées, ainsi que la compréhension des processus initiaux de fragmentation des molécules polluantes. La première partie de ces travaux est réalisée dans le cadre du projet NOCOV, financé par l'ADEME, dont l'un des objectifs est de comparer l'efficacité de conversion de COV par une décharge nanoseconde diffuse à celle d'une décharge à barrière diélectrique utilisant une céramique comme isolant. La seconde partie cherche à modéliser le processus de fragmentation moléculaire par une approche statistique. Il s'agit de comprendre quels paramètres physiques associés aux molécules vont contrôler la fragmentation, en particulier quelle liaison covalente sera rompue et avec quelle probabilité en fonction de l'énergie d'excitation mise en jeu.

Les techniques classiques de traitement d'effluents gazeux déjà largement utilisées impliquent soit un transfert des polluants sur un support (filtre, adsorbant,...), qui devra ensuite être recyclé ou éliminé, soit de transformer les polluants *in situ* en espèces moins toxiques (oxydation thermique). Ce dernier type de technique nécessite de chauffer le gaz, ce qui requiert un apport énergétique important et rend la méthode très coûteuse si les concentrations en polluants ou les volumes de gaz

à traiter sont trop faibles. L'intérêt des techniques de traitement par plasma non-thermique est la présence importante d'espèces radicalaires qui vont déclencher un processus réactionnel similaire à l'oxydation thermique mais ne nécessitant qu'une fraction de l'apport énergétique utilisée pour celle-ci. Donc, en optimisant la production de ces espèces radicalaires et plus spécifiquement en homogénéisant leur répartition spatiale, il est en théorie possible d'obtenir une fragmentation complète qui dans l'air ne produirait que du dioxyde de carbone et de l'eau même pour des concentrations à l'état de trace. De plus, un faible débit d'effluent devient alors un avantage car il augmente significativement le temps de résidence des polluants dans le milieu réactif et donc l'efficacité de la conversion.

Si de nombreuses études expérimentales ont été conduites sur la conversion de diverses molécules d'intérêt (hydrocarbures, aldéhydes, cétones, etc.) par des plasmas non-thermiques et sur la caractérisation des sous-produits créés ainsi que sur l'efficacité d'un tel processus, bien souvent, l'étape initiale correspondant au dépôt de l'énergie dans la molécule primaire n'est pas décrite, ni caractérisée. Cette méconnaissance du mécanisme tient d'une part aux échelles de temps très courtes mises en jeu (quelques picosecondes à quelques nanosecondes), qui ne permettent pas de mesurer directement les sous-produits de la réaction de fragmentation induite par le dépôt d'énergie, et d'autre part, la complexité de la caractérisation précise de la gamme d'énergie d'excitation et de sa distribution sur les différents modes d'excitation des molécules.

C'est pour amener des éléments de réponse à cette problématique que ce travail a été effectué en étudiant les caractéristiques physiques d'un type de décharge qui permettrait de créer un volume homogène de plasma non-thermique et l'efficacité de conversion par un tel plasma pour un mélange azote/propane et un mélange air/propane. La description de la décharge nanoseconde dans l'air et notamment de sa propagation, réalisée grâce à des techniques d'imagerie rapide, sera abordée. En parallèle un travail de modélisation du processus de fragmentation moléculaire est conduit. On étudie, par une approche physique statistique, quels paramètres physiques ont une influence sur l'excitation dissociative d'une molécule et plus particulièrement sur la probabilité de rupture des différents types de liaisons covalentes de la molécule en fonction de l'énergie d'excitation.

Le premier chapitre de cette étude s'attachera à introduire la problématique de la réduction des COV et à décrire les concepts théoriques nécessaires pour caractériser les plasmas non-thermiques. Ensuite, dans le second chapitre on décrira le dispositif expérimental mis en place pour créer notre décharge nanoseconde et la caractériser, ainsi que les diagnostics utilisés pour déterminer la composition

du mélange gazeux à traiter. Ces résultats seront détaillés et commentés dans le troisième chapitre. Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés à la modélisation de la fragmentation, tout d'abord en présentant le modèle statistique utilisé et la physique utilisée pour décrire la fragmentation, puis en détaillant les résultats obtenus par le modèle et en les comparant à différents scénarios, basés sur des résultats expérimentaux et la littérature. Les résultats obtenus et les perspectives entrevues au terme de cette étude sont résumés dans le dernier chapitre de conclusion.



# Chapitre 1

---

## Conversion des C.O.V : utilisation des plasmas non-thermiques

---

### 1.1 Les COV : une pollution anthropique

#### 1.1.1 Définition d'un COV

Les Composés Organiques Volatils, ou COV, sont des polluants atmosphériques d'origine principalement anthropique dont il faut réduire ou éliminer les émissions. Ces polluants sont de natures variées et ont différents impacts sur la santé publique et l'environnement. Leur impact sur l'environnement est indirect : ils favorisent la réactivité atmosphérique responsable de la production de radicaux libres très réactifs susceptibles de perturber le *cycle de Chapman* qui contrôle la production d'ozone. Cette perturbation est responsable d'une augmentation de l'ozone troposphérique. À forte concentration, l'ozone troposphérique inhibe la croissance des plantes et augmente l'effet de serre. En effet, l'ozone est un gaz à effet de serre avec un forçage radiatif 2000 fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. Cet impact indirect touche aussi la santé humaine, puisque l'ozone troposphérique est à l'origine d'irritations des voies respiratoires chez l'homme quand sa concentration est trop élevée (ex : pics estivaux de pollution à l'ozone). Certains COV ont un impact direct sur la santé. Ils ont des effets cancérogènes, mutagènes et tératogènes et induisent des troubles respiratoires, digestifs, nerveux et sensoriels (Tab. 1.1). En regard de leurs impacts sur la santé et l'environnement, des directives et des normes nationales, européennes (IED 2010/75/UE) et internationales imposent de contrôler et réduire les émissions atmosphériques de COV.

Le COV est un *composé organique*, c'est-à-dire un composé ayant au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène, ce dernier pouvant être substitué par

un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore, de silicium ou d'halogène (chlore, fluor et brome). Selon la directive européenne IED 2010/75/UE, les COV sont des *composés organiques* ayant une *pression de vapeur saturante* supérieure ou égale à 0.01 kPa à une *température de 293.15 K (20 °C)* et une *pression de 1013 hPa* ou une *volatilité correspondante dans les conditions particulières de son utilisation*, autrement dit les COV sont au moins partiellement à l'état de vapeur dans les conditions normales de pression et température. Cette définition concerne par exemple des alcanes (éthane, n-hexane, ...), des alcools (méthanol, éthylène glycol, ...), des aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde), des alcynes (acétylènes, ...), des hydrocarbures (propane, propène, ...) aromatiques (benzène, toluène, ...), ... De par leurs natures variées, les COV ont des géométries moléculaires, des énergies de liaisons, et des réactivités différentes. Ces propriétés jouent un rôle majeur dans leur décomposition notamment sur la réactivité des liaisons et la nature des sous-produits générés. Toutes ces propriétés jouent un rôle clé pour notre étude de la fragmentation par un modèle statistique. Pour cela, notre choix s'est limité dans un premier temps à l'étude des COV simples de type alcanes  $C_nH_m$ . Bien que correspondant à cette définition des COV, le méthane ( $CH_4$ ) est considéré à part, car ses impacts environnementaux et sanitaires sont complètement différents. Il s'agit d'un gaz à effet de serre d'origine principalement naturelle (décomposition des composés organiques). Dans la suite, on s'intéresse uniquement aux émissions de COV non-méthaniques, auxquels on se référera en utilisant l'acronyme COV.

effets sur la santé	nom du COV	utilisations
leucémie	toluène	
cancérigène	1,3-butadiène acrylonitrile chlorure de vinyle	
irritations des voies respiratoires et maux de tête	benzène toluène xylène, ...	Industrie pétro-chimique
irritations oculaires et des voies respiratoires	chloroforme chlorure de méthyle chlorure de méthylène	solvant

Tab. 1.1 – Liste non-exhaustive des effets directs des COV sur la santé.

### 1.1.2 Origine des émissions

Pour pouvoir diminuer ou éliminer les émissions de COV, il est nécessaire d'identifier les sources de ces émissions. Les émissions de COV ont des origines nom-

breuses et variées mais les principaux secteurs émetteurs sont les transports, la combustion fixe, les procédés industriels, les déchets solides, ... (Fig. 1.1).

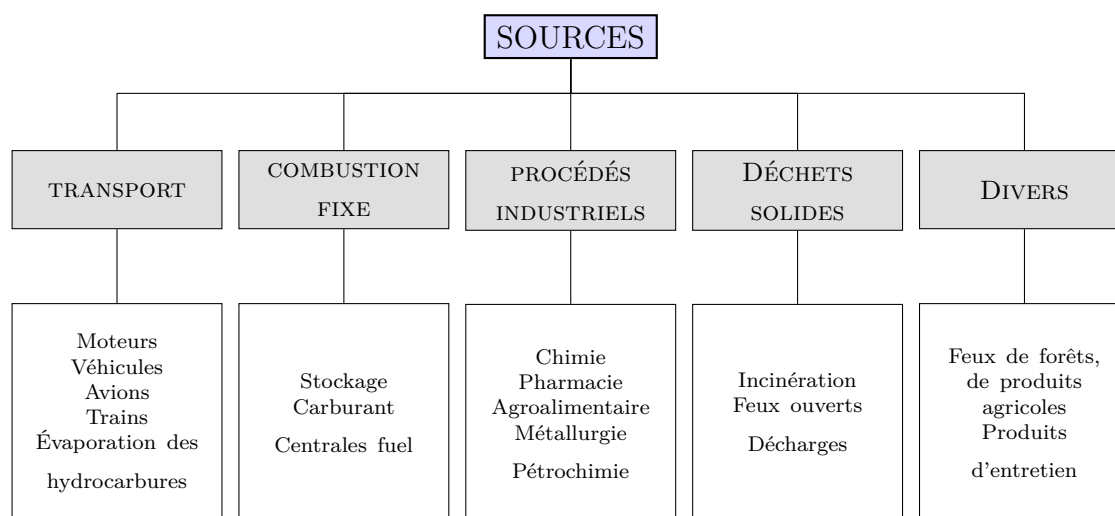


Fig. 1.1 – Liste non-exhaustive des principales sources d'émission de COV [1].

Des campagnes régionales (AIRPARIF), nationales (CITEPA) et internationales de mesure des concentrations atmosphériques de COV permettent de suivre dans le temps et par secteur l'évolution des émissions totales (Fig. 1.2). On remarque ainsi que les émissions totales ont diminué d'un facteur 3 en 20 ans. Cette diminution est surtout due à la baisse drastique des émissions de COV provenant du transport routier (pot catalytique, carburant non soufré, ...). Bien que l'ensemble des secteurs a diminué sa contribution aux émissions, des progrès sont encore possibles dans les secteurs résidentiels et dans l'industrie manufacturière qui sont devenus les secteurs principaux d'émissions (Fig. 1.3).

### 1.1.3 Les techniques de traitement de COV

Pour réduire les émissions de COV, deux approches sont possibles :

- en amont, en modifiant les procédés responsables des émissions de COV, par exemple en utilisant des solvants aqueux ou en substituant au COV intervenant dans le procédé un composé moins nocif.
- en aval, par le traitement des effluents gazeux contenant des COV.

Ces deux approches ne sont pas incompatibles et peuvent être utilisées conjointement pour réduire les émissions d'une même source. Le choix de l'approche va



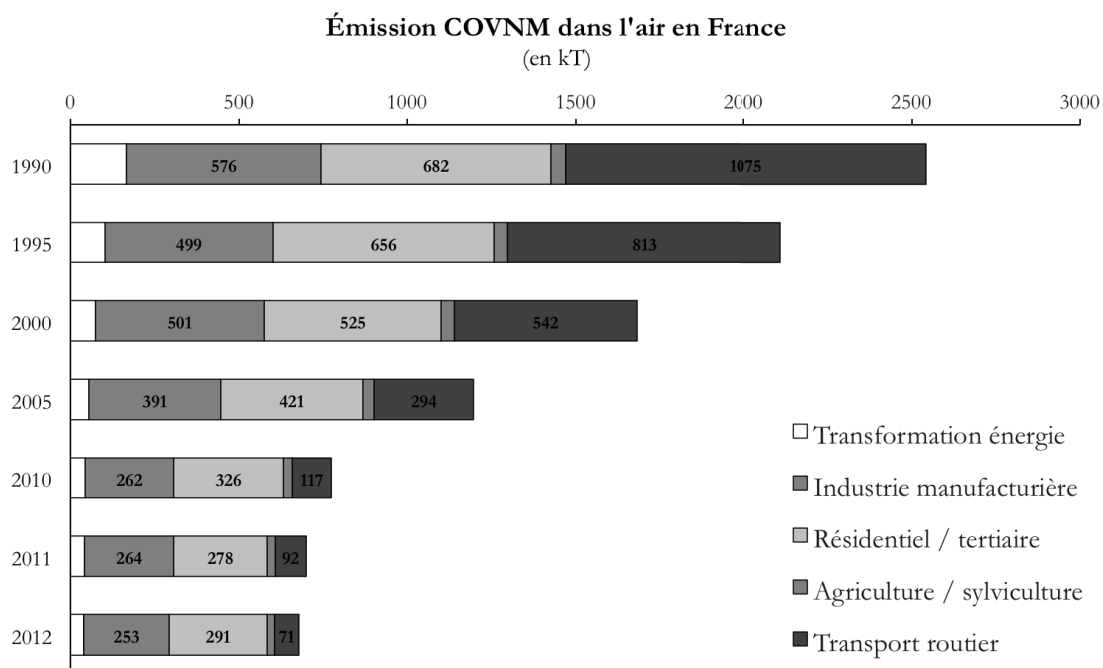


Fig. 1.2 – Suivi temporel des émissions de COV par secteur d'activité [2].

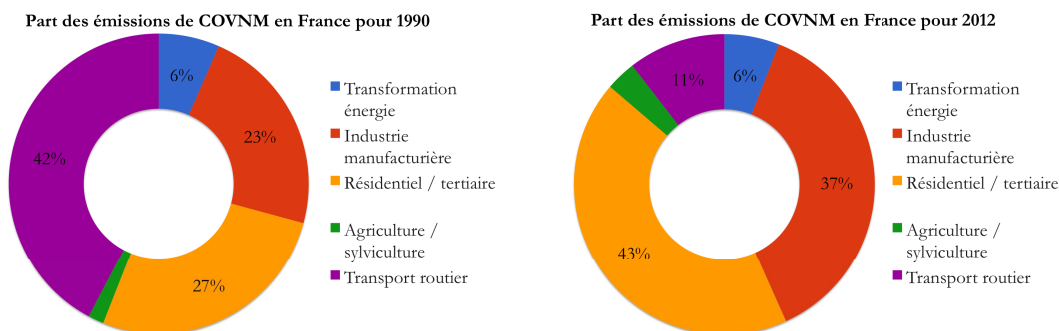


Fig. 1.3 – Répartition des émissions de COV par secteur pour les années 1990 (à gauche) et 2012 (à droite)[2].

dépendre de différents paramètres : la possibilité de modifier le procédé, "l'efficacité" relative et/ou le coût global. D'autres contraintes sont à prendre en compte dans la mise en place de traitements des émissions. Dans la plupart des cas, il s'agit de traiter de l'air, qui contient une certaine quantité de COV mais aussi d'autres constituants comme des poussières, qui peuvent perturber le fonctionnement de la technique de traitement (obstruer le système par dépôt), ou de la vapeur d'eau, qui dans certains cas peut induire une réactivité qui entre en compétition avec celle impliquant les COV. Il est alors nécessaire d'ajouter un *pré-traitement* au

traitement des COV (filtration, séchage, ...). Le traitement des COV lui-même peut nécessiter le couplage de deux ou plusieurs techniques pour optimiser son efficacité, notamment pour satisfaire des normes d'émission de plus en plus contraignantes, et son coût. Pour certaines techniques, il est nécessaire de mettre en place un *post-traitement* pour recycler ou éliminer les sous-produits (charbons actifs saturés, catalyseurs empoisonnés, ...) et les COV récupérés (condensation, adsorption, absorption, ...). Le traitement des émissions de COV est à aborder sous l'aspect d'une filière de traitement.

Parmi les techniques de traitement "classiques", on distingue deux grandes catégories suivant que la technique est *destructrice* ou *récupératrice* (Fig. 1.4).

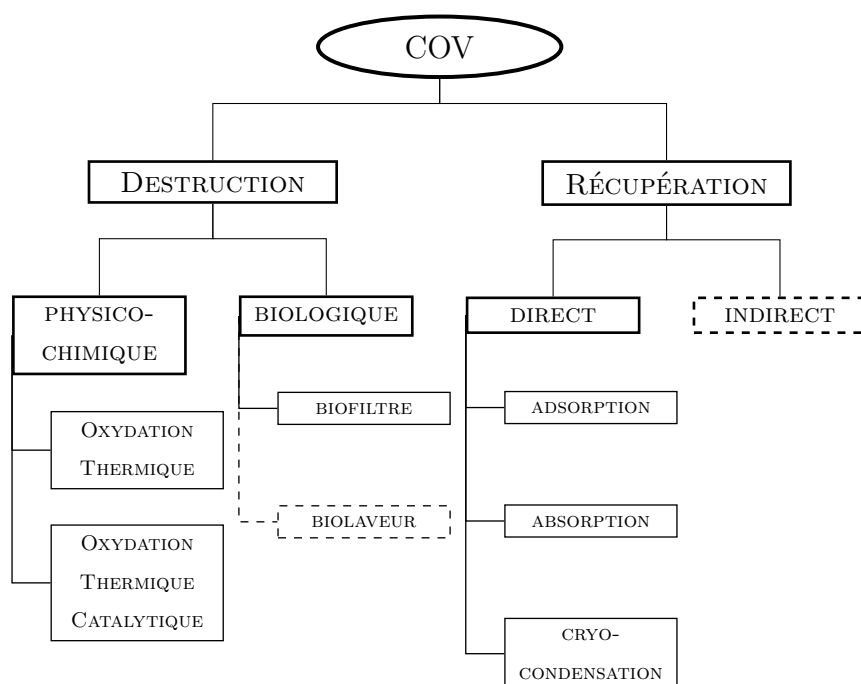


Fig. 1.4 – Principales techniques de traitement des émissions de COV [1].

### 1.1.3.1 Les techniques destructrices

**L'oxydation thermique** représente actuellement environ 60% des procédés de traitement des émissions de COV. Il s'agit de brûler les molécules organiques présentes dans l'air pour produire *in-fine* du  $\text{CO}_2$  et de l'eau. La méthode la plus simple consiste à faire passer le flux d'air pollué dans une enceinte chauffée par une flamme (gaz naturel –  $\text{CH}_4$ ), qui permet d'initier la combustion. La température dans l'enceinte, où se produit l'oxydation, est d'environ  $750^\circ\text{C}$  et le temps de séjour nécessaire pour que l'oxydation se produise doit être compris entre 0.2 et 2s selon le débit à traiter. La réaction d'oxydation s'accompagne d'une libération d'énergie qui permet au système d'être autotherme, c'est-à-dire ne nécessitant aucun apport externe d'énergie, si la concentration en COV est supérieure à  $10\text{ g m}^{-3}$ . Le flux d'air traité quitte la cuve à une température élevée. Cette énergie thermique peut être récupérée et utilisée pour préchauffer le mélange entrant (oxydation régénératrice – Fig. 1.5) ou produire de l'eau chaude ou de la vapeur, grâce à un échangeur thermique. Il est possible de coupler l'oxydation avec un catalyseur pour abaisser la température seuil d'oxydation autour de  $350^\circ\text{C}$  et de réduire la dépense énergétique. L'ajout d'un catalyseur est limité pour une utilisation à grande échelle : il n'existe pas de catalyseur universel (un catalyseur par polluant), son empoisonnement nécessitera son remplacement et son coût peut être prohibitif. Une des limites de l'oxydation thermique est de ne pas être applicable aux traitements de COV soufrés et azotés, qui créent parmi leurs sous-produits du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ). C'est aussi le cas pour les COV halogénés notamment chlorés, qui créent comme sous-produits  $\text{Cl}_2$  et  $\text{HCl}$  dont les seuils d'émissions sont encore plus stricts.

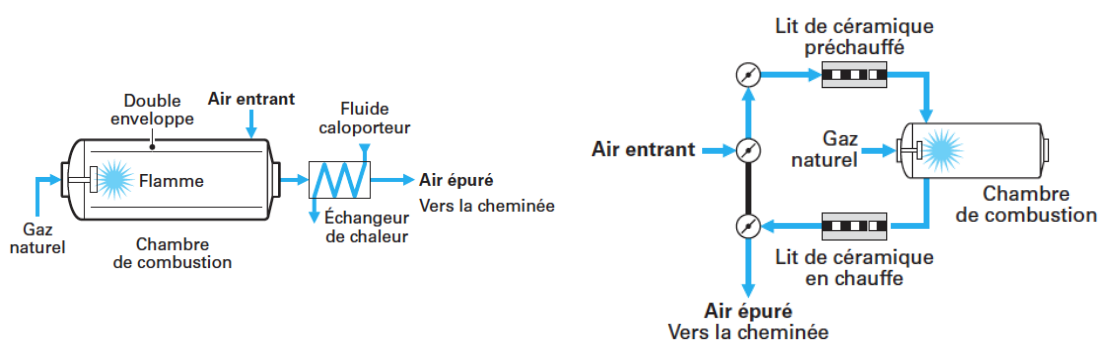


Fig. 1.5 – Schéma d'une installation d'oxydation thermique (à gauche) et d'oxydation thermique régénératrice (à droite) [1].

**Le traitement biologique** représente environ 5% des procédés de traitement utilisés. Il s'agit d'utiliser des micro-organismes pour dégrader les polluants présents dans l'air. Ces micro-organismes sont fixés sur un support poreux comme de la tourbe, des copeaux de bois ou d'écorces, au travers duquel passe un flux d'air ascendant. Le taux humidité (entre 40% et 60% ) et l'apport de nutriments nécessaires aux micro-organismes sont assurés par un flux descendant d'eau dans le support. La cinétique biologique mise en jeu dans ce procédé est lente. Par conséquent, il est nécessaire que le temps de séjour soit relativement long (20 à 120 s) ou que la vitesse de passage soit relativement lente (100 à 500 m h<sup>-1</sup>). Ces contraintes imposent des dimensions importantes pour le réacteur, par exemple pour un flux d'air de 50 000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> il faudra une surface de 500 m<sup>2</sup> et une épaisseur de 2 à 3 m (temps de passage de 70 à 110 s) pour obtenir une vitesse de 100 m h<sup>-1</sup>. Cet encombrement limite les possibilités d'usage des biofiltres. Les performances des biofiltres dépendent de la nature du COV à dégrader. Ainsi, les alcools, les cétones, les esters et les acides organiques sont facilement dégradés, tandis que les COV chlorés et les hydrocarbures lourds sont difficilement dégradés par les micro-organismes.

### 1.1.3.2 Les techniques récupératrices des COV

Ce type de technique permet de récupérer les solvants dans des émissions gazeuses ou liquides de fortes concentrations (1 à 50 g m<sup>-3</sup>) et pour des débits moyens (100 à 10 000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>). Il s'agit de méthodes mettant en jeu une *récupération* (pouvant être suivie d'un recyclage) ou un *transfert* des polluants sur un support (adsorbant, solvant). Cela nécessite la mise en place d'un *post-traitement*. On distingue trois principes utilisés pour ces techniques :

**L'adsorption** représente 25 à 30% des techniques de traitement utilisées et repose sur l'existence d'interactions faibles de type *van der Waals* (physisorption) ou de type liaisons covalentes (chimisorption) entre l'adsorbat (gaz ou liquide) et la surface d'un adsorbant. Il s'agit d'une méthode de transfert de polluants sur un support. L'adsorbant est un solide poreux (la porosité permet d'obtenir une surface spécifique variant de 800 à 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) tel qu'un charbon actif (le plus répandu), une zéolithe, (il s'agit d'un composé inorganique microporeux) ou de l'argile. L'air à dépolluer circule en un flux ascendant à travers une colonne garnie d'adsorbant jusqu'à la saturation de l'adsorbant qui va être ensuite (Fig. 1.6) :

- soit changé intégralement et traité ou détruit en post-traitement,
- soit régénéré *in situ*. La régénération correspond au procédé de désorption des adsorbats. Les liaisons de surface (faibles) sont rompues

en chauffant l'adsorbant soit grâce à un flux de vapeur d'eau, soit en chauffant le matériau (effet joule, résistance chauffante, ...). Le système alterne entre une phase d'adsorption et une phase de désorption. Les COV récupérés sont ensuite recyclés ou détruits en *post-traitement*.

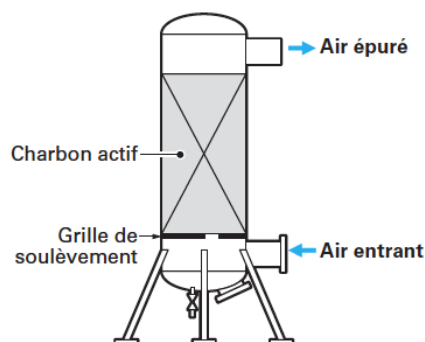


Fig. 1.6 – Schéma de principe d'une installation de traitement par adsorption sur charbon actif [1].

**L'absorption** correspond à un transfert de molécules d'une phase gazeuse vers une phase liquide. Cet équilibre dépend de la solubilité des COV dans la phase liquide et est contrôlé par la *loi d'Henry*. Cette phase liquide peut-être de l'eau ou une solution aqueuse acide, basique ou oxydante et elle peut être réactive. Dans le cas de COV peu solubles dans l'eau, il est possible d'utiliser des huiles de silicone comme solvants. Deux configurations sont possibles : soit l'absorbant est pulvérisé dans le flux gazeux, soit le flux de gaz à traiter est injecté dans une colonne remplie d'absorbant.

**La condensation cryogénique** est une technique de captation des COV par condensation. La pression de vapeur saturante diminue avec la température. Quand la pression partielle d'un composé est supérieure à sa pression de vapeur saturante les molécules se condensent ou se solidifient si la température est inférieure à la température du point triple. L'abaissement de la température peut être obtenu mécaniquement (grâce à des compresseurs) ou en utilisant des fluides cryogéniques (azote liquide  $-180^{\circ}\text{C}$  – Fig. 1.7). Le choix va dépendre de la volatilité des molécules. Plus une molécule est volatile et plus la température de condensation sera basse. Il dépend également de la concentration finale désirée. Plus elle est faible et plus la température nécessaire sera basse. Cette technique peut-être utilisée seule, notamment pour des molécules avec une faible volatilité, ou en amont d'une autre technique nécessitant une concentration de polluant dans le flux gazeux plus faible pour être plus efficace.

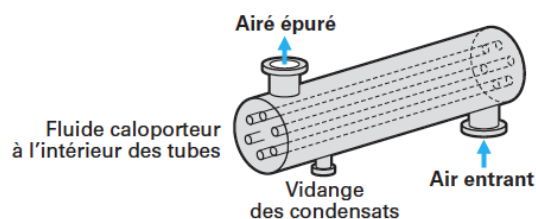


Fig. 1.7 – Schéma de principe d'une installation de condensation cryogénique par fluide cryogénique [1].

Le choix d'une technique par rapport à une autre va dépendre le plus souvent de son coût de fonctionnement. Ce coût dépend des caractéristiques du flux à traiter, une méthode ayant une efficacité optimale pour une certaine gamme de débits et de concentrations en polluant, et pour un certain type de polluant (Fig. 1.8). Il n'existe pas de technique universelle et il est possible de coupler plusieurs techniques pour obtenir un meilleur résultat. D'après le graphe de la figure 1.8, il existe

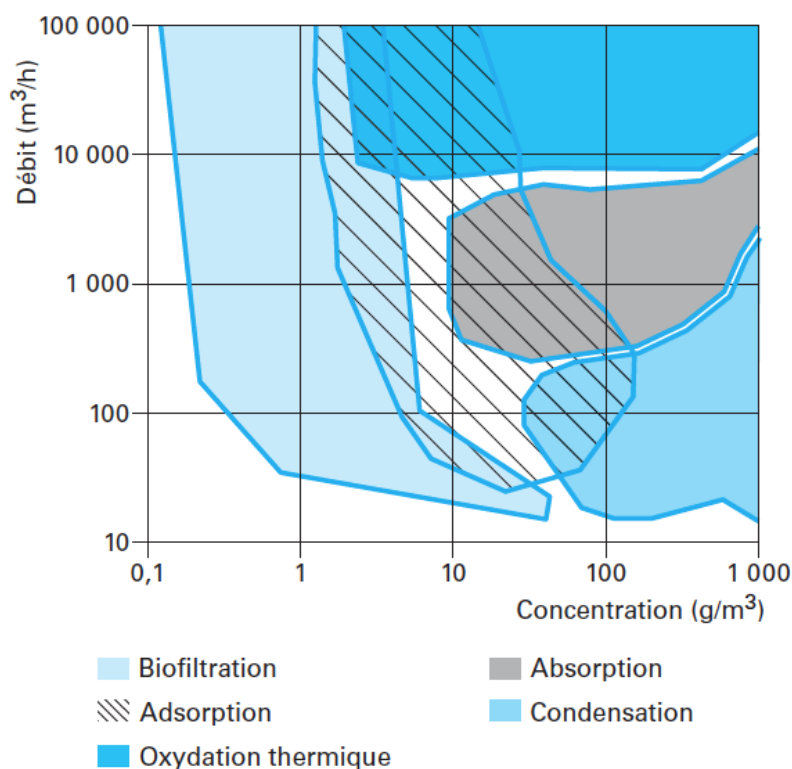


Fig. 1.8 – Domaine d'efficacité optimale des techniques de traitement des COV en fonction du débit et de la concentration à traiter[1].

un domaine de débits ( $< 100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) et de concentrations ( $< 1 \text{ g m}^{-3}$ ) pour lequel aucun des procédés classiques actuels ne convient. Ces caractéristiques de flux correspondent par exemple à un flux d'air intérieur, le secteur résidentiel étant le plus gros émetteur de COV. Pour traiter de tels flux, des techniques émergentes sont envisageables et notamment l'utilisation de plasmas non-thermiques [3],[4]. Ces techniques permettent un traitement destructif *in situ* des polluants produisant du  $\text{CO}_2$  et de l'eau grâce aux radicaux libres créés par une décharge électrique. Les techniques de plasmas non-thermiques sont des procédés d'oxydation non-thermique. L'énergie nécessaire pour l'oxydation est apportée par les radicaux créés par le plasma et non par un chauffage du gaz.

## 1.2 Les plasmas non-thermiques

Le terme "plasma" sert à qualifier un gaz partiellement ou totalement ionisé et composé d'un ensemble de particules neutres, d'ions et d'électrons libres, de densité respective  $n_n$ ,  $n_i$  et  $n_e$ . Un plasma est caractérisé par son degré d'ionisation  $\alpha$

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (1.1)$$

Un plasma faiblement ionisé correspond à une valeur de  $\alpha$  très inférieure à 1, tandis qu'un plasma complètement ionisé a un degré d'ionisation de 1. Plus un plasma est ionisé et plus les collisions y sont fréquentes et efficaces pour tendre vers un équilibre thermique global. Pour des taux d'ionisation plus faibles, cet équilibre n'est pas nécessairement atteint et chaque constituant peut être caractérisé par sa température, respectivement  $T_n$ ,  $T_i$  pour les espèces neutres et les ions (ou espèces lourdes) et  $T_e$  pour les électrons.

On distingue alors :

- les plasmas à l'*équilibre thermodynamique*, et les plasmas *chauds*, dans lesquels les trois températures sont du même ordre de grandeur ( $T_e \simeq T_i \simeq T_n$ ). On peut alors caractériser le système par une seule température  $T$  généralement supérieure à  $10^4 \text{ K}$ . C'est le cas, par exemple, des étoiles, des plasmas de fusion, des éclairs ou encore des arcs électriques (équilibre local) (Fig. 1.9 et Fig. 1.10).
- les plasmas *hors-équilibre thermodynamique*, ou *plasmas non-thermiques*, encore appelés plasmas *froids*. Dans ces systèmes, la température électronique est très supérieure à celles des particules lourdes ( $T_e \gg T_i \simeq T_n$ ). La température du gaz définie par  $T_n$  ne dépasse pas en général quelques centaines

voire quelques milliers de Kelvin. C'est le cas des plasmas interstellaires, de l'ionosphère et de la grande majorité des plasmas industriels (Fig. 1.9).

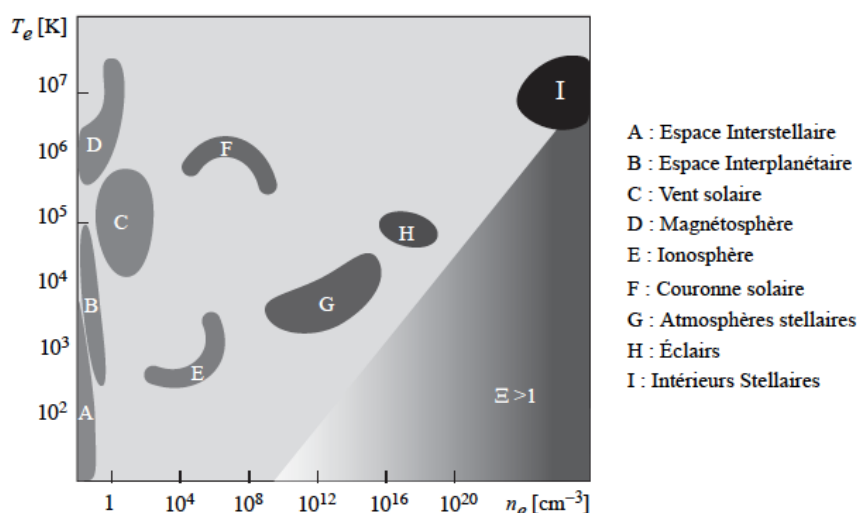


Fig. 1.9 – Densité et température électroniques de quelques plasmas naturels[5].

Dans cette dernière catégorie, l'énergie des électrons ne sert pas majoritairement à chauffer les molécules lourdes par collisions élastiques comme dans les plasmas à l'équilibre, mais à créer, à partir de ces molécules, des espèces réactives (radicaux libres, métastables, états excités radiatifs) qui vont pouvoir interagir avec les autres constituants du plasma, offrant de vastes possibilités d'applications (sources d'ozone, de rayonnement UV, décontamination, ...).

Pour créer un plasma non-thermique, les trois techniques les plus courantes consistent à utiliser :

- un faisceau mono-cinétique d'électrons. Ce faisceau est injecté dans une enceinte (le réacteur) à travers une fenêtre de transmission transparente aux électrons dans la gamme d'énergie du faisceau et ionise le gaz dans l'enceinte créant un plasma non-thermique. Cette technique permet de sélectionner l'énergie électronique, mais nécessite une source externe pour créer le faisceau (encombrement) et des pertes importantes au niveau du hublot peuvent être observées.
- un champ électrique, en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes. Ce champ accélère les espèces chargées libres présentes entre les électrodes (principalement des électrons libres) qui vont pouvoir ioniser le



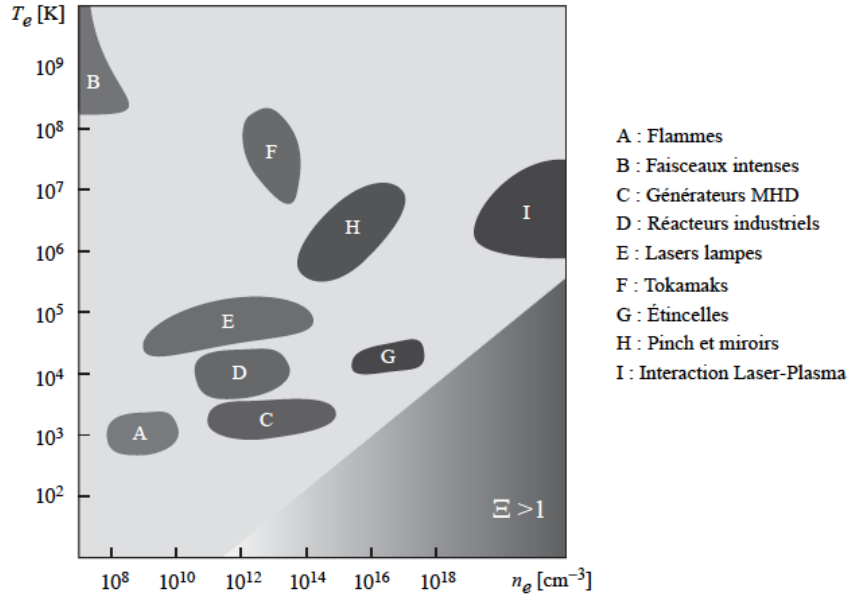


Fig. 1.10 – Densité et température électroniques de quelques plasmas artificiels [5].

gaz si le champ est assez important et créer un plasma. On parle alors de décharges électriques. Différentes configurations d'électrodes et différentes formes de potentiel peuvent être utilisées pour créer une décharge [6].

- un rayonnement électro-magnétique, radio-fréquence (RF) ou micro-onde. L'énergie est injectée dans le milieu par un générateur grâce à une antenne ou dans une cavité RF et crée un plasma non-thermique. Cette méthode est utilisée principalement pour créer des plasmas basse pression (quelques mbar) notamment pour des applications de dépôt de couches minces ou de traitement de surfaces.

La deuxième méthode est de loin la plus utilisée de ces techniques pour créer un plasma non-thermique à haute pression et celle retenue pour créer le plasma de notre étude. Dans la section suivante sont décrits les mécanismes de développement des décharges électriques.

### 1.2.1 Mécanisme de formation d'une décharge électrique

Il existe une grande variété de décharges électriques (continues, impulsionnelles, couronne, ...), mais toutes reposent sur le même mécanisme de formation : le *claquage électrique*. Il s'agit d'un processus physique complexe qui transforme

un milieu isolant, comme l'air, en un milieu conducteur sous l'effet d'un champ électrique. Ce mécanisme dépend de la pression,  $p$ , dans le milieu et de la distance entre les électrodes,  $d$ , et pour une température,  $T$ , fixée à la température ambiante [7] :

- à basse pression,  $p \times d < 200$  Torr cm, le claquage est décrit par le mécanisme de Townsend et correspond à des décharges homogènes,
- à haute pression,  $p \times d > 200$  Torr cm, les collisions étant plus fréquentes, l'ionisation devient beaucoup plus localisée et la formation de décharges est décrite par le concept d'ondes d'ionisation et le mécanisme de propagation du streamer. Dans ce cas, la décharge prend généralement la forme de fins filaments lumineux, souvent ramifiés.

Bien qu'étant un processus complexe, le claquage débute toujours pas la même étape : la multiplication électronique grâce à un phénomène appelé *avalanche électronique* qui permet d'augmenter les densités électronique et ionique sous l'effet d'un champ électrique. Ce mécanisme de multiplication électronique a été décrit pour la première fois par J.S. Townsend en 1900 [8],[9]. Il a observé la formation d'un glow lumineux dans un champ électrique homogène à basse pression.

#### 1.2.1.1 Le mécanisme de Townsend

Entre deux électrodes planes séparées d'une distance  $d$ , un champ électrique homogène  $E_0$  est créé par l'application d'un potentiel  $V$  ( $E_0 = \frac{V}{d}$ ) sur l'une des électrodes. Sous l'action de la force électrique, les électrons libres présents dans le milieu vont être accélérés vers l'anode et acquérir une énergie cinétique  $E_c$ . Ces électrons libres proviennent de l'ionisation naturelle de l'air par le rayonnement cosmique ou la radioactivité naturelle, caractérisée par une densité électronique inférieure à  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  [10]. Le long de leur trajet vers l'anode, les électrons peuvent entrer en collision avec les molécules neutres du milieu. Certaines collisions sont de nature inélastique et peuvent conduire soit à une excitation des molécules vers des états excités (radiatifs ou métastables), soit à une ionisation. Le taux d'ionisation  $\alpha$  par unité de longueur (en  $\text{cm}^{-1}$ ), ou 1<sup>er</sup> coefficient de Townsend, caractérisant cet effet est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx} \quad (1.2)$$

où  $n_e$  est la densité électronique et  $x$  la distance parcourue (en mètre).

Dans un modèle simple, pour qu'une collision soit ionisante, il faut que l'énergie cinétique de l'électron incident soit supérieure au seuil énergétique d'ionisation

$E_i$  de l'espèce cible, ce qui impose une valeur seuil pour le champ électrique. La distance parcourue par l'électron entre deux collisions, ou libre parcours moyen, détermine l'énergie cinétique maximale qu'il peut acquérir entre deux collisions. Elle vaut  $E_c = qE\lambda$ , avec  $q$  la charge et  $\lambda$  le libre parcours moyen. Le libre parcours moyen s'exprime par  $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ , avec  $n$  la densité et  $\sigma$  la section efficace de collision des électrons sur les espèces neutres. Par conséquent, l'énergie cinétique acquise entre deux collisions, en utilisant la relation des gaz parfait, s'écrit :  $E_c = \frac{qE}{p\sigma} k_B T$ , avec  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\frac{E}{p}$  le champ électrique réduit. Ce dernier paramètre est critique dans le développement des décharges. Ainsi, plus la pression est élevée, plus le libre parcours moyen est petit et par conséquent plus l'énergie cinétique acquise est faible. Chaque collision ionisante implique un électron énergétique incident et crée au moins deux électrons "lents" :



Ces deux électrons sont à leur tour accélérés par le champ électrique et peuvent ioniser le milieu créant chacun au moins deux électrons supplémentaires. La densité électronique,  $n_e$  augmente exponentiellement et cette cascade d'ionisations forme une avalanche électronique (Fig. 1.11). Ainsi, un électron germe issu de la cathode et ayant atteint l'anode, crée  $(e^{\alpha d} - 1)$  paires électron/ion. Sous l'effet du champ électrique, les  $(e^{\alpha d} - 1)$  ions créés vont dériver vers la cathode et la bombarder. Ce bombardement ionique est responsable d'une émission secondaire d'électrons par *effet Auger*. Le nombre d'électrons émis par la cathode est caractérisé par le second coefficient de Townsend  $\gamma$ , qui dépend du gaz et de la nature de l'électrode (composition et état de la surface). Cette émission cathodique injecte  $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$  électrons libres secondaires dans le milieu inter-électrodes.

Ces électrons vont être accélérés par le champ et générer des avalanches électroniques secondaires. La condition de claquage est définie grâce à l'émission secondaire comme étant :

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (1.4)$$

- $\gamma(e^{\alpha d} - 1) < 1$ , l'émission secondaire d'électrons ne compense pas les électrons germes perdus à l'anode, aucune avalanche secondaire ne se développe.
- $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ , pour chaque électron germe perdu à l'anode un électron secondaire est émis à la cathode et une avalanche secondaire est initiée à la cathode. Le claquage est réalisé.

- $\gamma(e^{\alpha d} - 1) > 1$ , l'émission secondaire d'électrons est supérieure aux pertes d'électrons germes à l'anode. À chaque cycle, la densité électronique augmente, ainsi que le courant qui circule dans l'espace inter-électrodes. À haute pression, ce courant peut chauffer le gaz localement par effet joule. Cette thermalisation du gaz peut conduire à la transition de la décharge vers un arc électrique et un équilibre thermodynamique local.

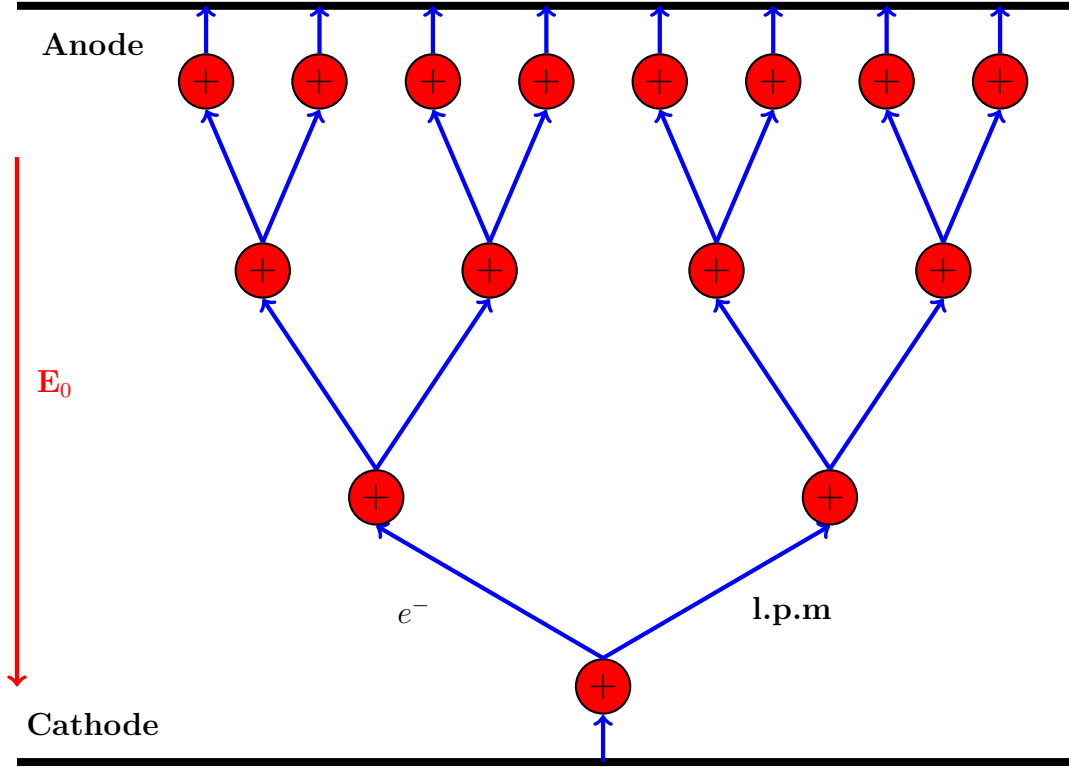


Fig. 1.11 – Schéma de principe de multiplication d'une avalanche électronique.

Grâce à la théorie du libre parcours moyen, la dépendance du 1<sup>er</sup> coefficient de Townsend au champ électrique réduit peut s'exprimer par :

$$\frac{\alpha}{p} = Ae^{\left(-\frac{B p}{E}\right)} \quad (1.5)$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres empiriques qui dépendent de la nature du gaz dans lequel la décharge se développe. En utilisant la condition de claquage (1.4), il est

possible de définir le champ électrique réduit à appliquer pour qu'un claquage se développe

$$\left(\frac{E}{p}\right)_{cl} = \frac{B}{C + \ln(p \times d)} \quad (1.6)$$

avec  $C = \ln(A) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right)$ . On déduit du champ électrique de claquage la tension de claquage, ou tension disruptive, à appliquer dans les conditions  $(p, d)$  pour initier un claquage.

$$V_{cl} = \frac{B p \times d}{C + \ln(p \times d)} \quad (1.7)$$

Cette relation, appelée relation de Paschen, a été vérifiée expérimentalement pour différents gaz, et permet de prévoir la tension disruptive pour un gaz donné en fonction du produit  $p \times d$  (Fig. 1.12). Dans le cas de gaz électronégatifs tels que

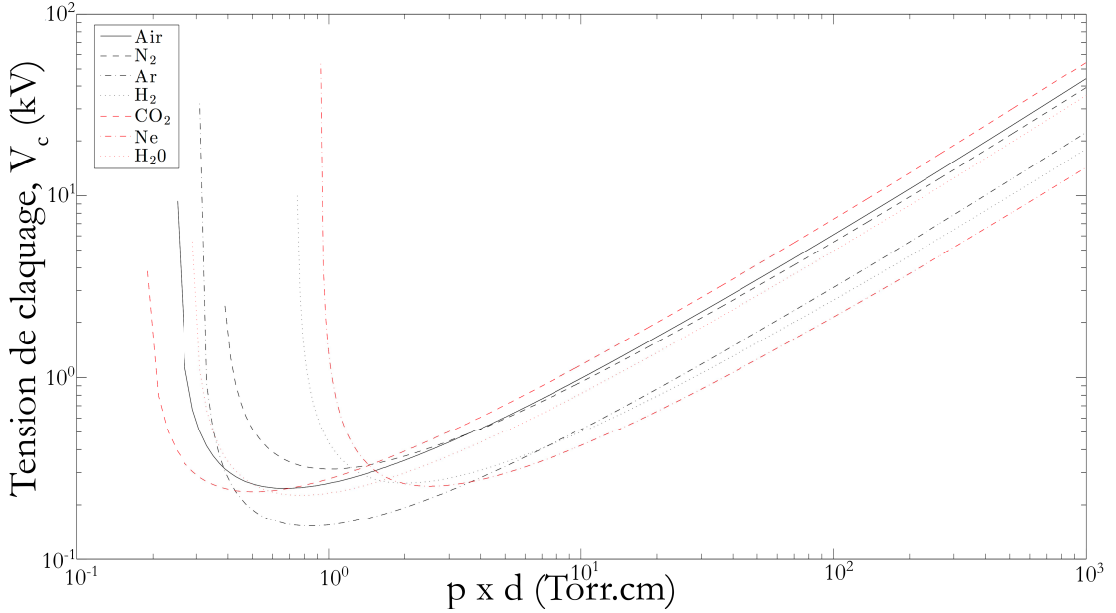


Fig. 1.12 – Courbes de Paschen calculées pour différents gaz à partir des valeurs de  $A$  et  $B$  de [8] et [11].

l'air, il faudra considérer les pertes d'électrons par attachement électronique,  $\eta$ , qui correspond au nombre d'électrons perdus par unité de longueur et définir un coefficient de Townsend effectif  $\alpha_{eff} = \alpha - \eta$ . Pour qu'une avalanche électronique puisse s'initier, il est nécessaire que le champ électrique soit tel que la création d'électrons soit supérieure aux pertes par attachement. Il s'agit du champ critique d'ionisation,  $E_{cr}$ . En utilisant la courbe de la figure (1.12) pour l'air à la pression

atmosphérique (760 Torr) et une distance  $d$  de 1.3 cm, on déduit que le seuil de claquage dans nos conditions expérimentales vaut environ  $30 \text{ kV cm}^{-1}$ , ce qui est supérieur à la valeur du champ seuil d'ionisation qui vaut environ  $25 \text{ kV cm}^{-1}$  dans les mêmes conditions.

Ce mécanisme de formation d'une décharge permet de décrire le développement des décharges électriques à basse pression ( $p \times d < 200 \text{ Torr cm}$ ) et pour des tensions proches de la tension disruptive ( $< 25\%$  de surtension). Pour des conditions supérieures à ces limites, on observe expérimentalement des décharges avec des temps de formation de quelques centaines de nanosecondes et non plus de quelques microsecondes comme imposé par la dérive ionique dans le cas de la décharge de Townsend. D'autre part, on observe que les conditions de claquage deviennent indépendantes de la nature de la cathode et donc du coefficient d'émission secondaire d'électrons. Enfin, la forme de la décharge change et au lieu d'un glow lumineux, elle prend la forme de fins filaments pouvant se ramifier au cours de leur propagation [12]. Ces différences amènent à la conclusion qu'il existe d'autres processus physiques en jeu dans le mécanisme de claquage à haute pression et pour des surtensions importantes. Un premier mécanisme de formation sera proposé en 1940 par Meek et Loeb [13],[14] introduisant le concept de *streamer*, correspondant à ces fins filaments et complété plus tard par Kunhardt pour les très fortes surtensions ( $\geq 200\%$ ) [15],[16].

### 1.2.1.2 Propagation des streamers

Le mécanisme de propagation des streamers peut être décrit en deux étapes :

- la multiplication électronique par avalanche,
- la propagation d'une onde d'ionisation.

L'application d'une surtension ( $> 25\%$ ) crée un champ électrique plus intense, qui va contribuer à augmenter le taux net d'ionisation. La distance nécessaire pour acquérir l'énergie cinétique suffisante pour pouvoir ioniser le gaz est diminuée. Ainsi, sur une distance égale au libre parcours moyen, un plus grand nombre d'électrons aura une énergie supérieure à cette valeur limite. Pour un même écart  $d$ , il y aura plus de collisions ionisantes et donc plus de paires électrons/ions créées. La multiplication électronique est plus intense. La différence de masse entre les électrons et les ions est telle que les ions semblent immobiles par rapport aux mouvements des électrons, ce qui provoque une séparation des charges et la formation d'un dipôle, avec les charges négatives localisées dans la "tête" de l'avalanche et les charges positives dans le sillage. La présence de ce dipôle crée localement un champ électrique de charge d'espace,  $E'$ , qui s'ajoute au champ

électrique externe. Au niveau de la "tête" de l'avalanche, le champ de charge d'espace contribue à un renforcement du champ électrique externe qui va permettre de peupler les niveaux de haute énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons (f.d.e.e.). Les électrons sont injectés en aval de l'avalanche en direction de l'anode (Fig. 1.13a). Les électrons les plus énergétiques peuvent générer plus de collisions ionisantes sur leur trajectoire, en pénétrant plus en profondeur en aval de l'avalanche dans la direction du champ électrique. En renforçant localement le champ, la multiplication électronique se renforce et donc l'intensité du champ de charge d'espace, qui se resserre autour de la zone en aval où les électrons ont le plus pénétré (Fig. 1.13b). Le renforcement du champ électrique a une rétroaction positive sur la densité de charge d'espace.

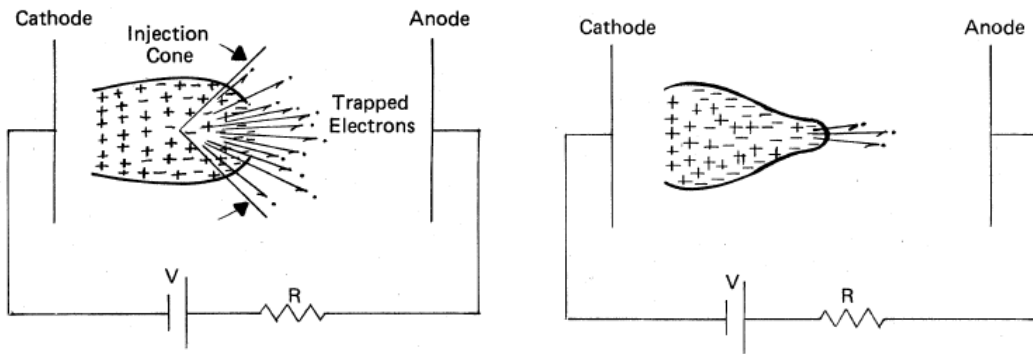


Fig. 1.13 – À gauche (a) : injection des électrons énergétiques en aval de l'avalanche. À droite (b) : constriction de l'injection avec la propagation de l'avalanche [15].

Lorsque le champ  $E'$  est suffisant et environ égal à la valeur du champ électrique externe  $E_0$  (critère de Meek), le champ total en amont de la tête d'avalanche devient très faible et l'avalanche se transforme en une onde d'ionisation. La propagation de cette onde peut se faire vers la cathode et correspondra à un *streamer positif*, ou vers l'anode dans le cas d'un *streamer négatif*. Pour pouvoir se propager de l'anode vers la cathode (dans le sens du champ), l'onde d'ionisation a besoin d'électrons libres susceptibles d'être accélérés et d'ioniser l'espace au voisinage du front de l'onde d'ionisation. Il est communément admis que ces électrons libres sont produits par une photo-ionisation du milieu inter-électrodes. Pendant la propagation de l'avalanche, toutes les collisions ne sont pas ionisantes et certaines vont produire des espèces excitées qui en se relaxant vont émettre des photons. Certains de ces photons sont suffisamment énergétiques pour ioniser une molécule neutre quand ils sont absorbés par celle-ci. Il s'agit de photons UV. Ces photons-électrons doivent être émis assez proche du front de l'onde d'ionisation pour subir l'influence du renforcement du champ mais en même temps être suffisamment

loin pour pouvoir initier des avalanches électroniques secondaires et créer assez de charges positives. Ces nouvelles charges positives en aval de l'onde d'ionisation forment le nouveau front de l'onde. Le streamer positif se propage par recouvrement de charges d'espace secondaires (Fig. 1.14). Dans l'air par exemple, les photons UV ( $98\text{ nm} \leq \lambda \leq 102.5\text{ nm}$ ) proviennent de la relaxation des états radiatifs singulets de l'azote  $\text{N}_2(\text{b}^1\Pi_u)$  et  $\text{N}_2(\text{b}^1\Sigma_u^+)$  et vont ioniser directement l'oxygène ( $E_i = 12.66\text{ eV}$ ) :



D'autres travaux envisagent une possible ionisation à deux photons de l'azote ( $E_i = 15.6\text{ eV}$ ) mettant en jeu des états métastables de l'azote,  $\text{N}_2^*$  [17] :

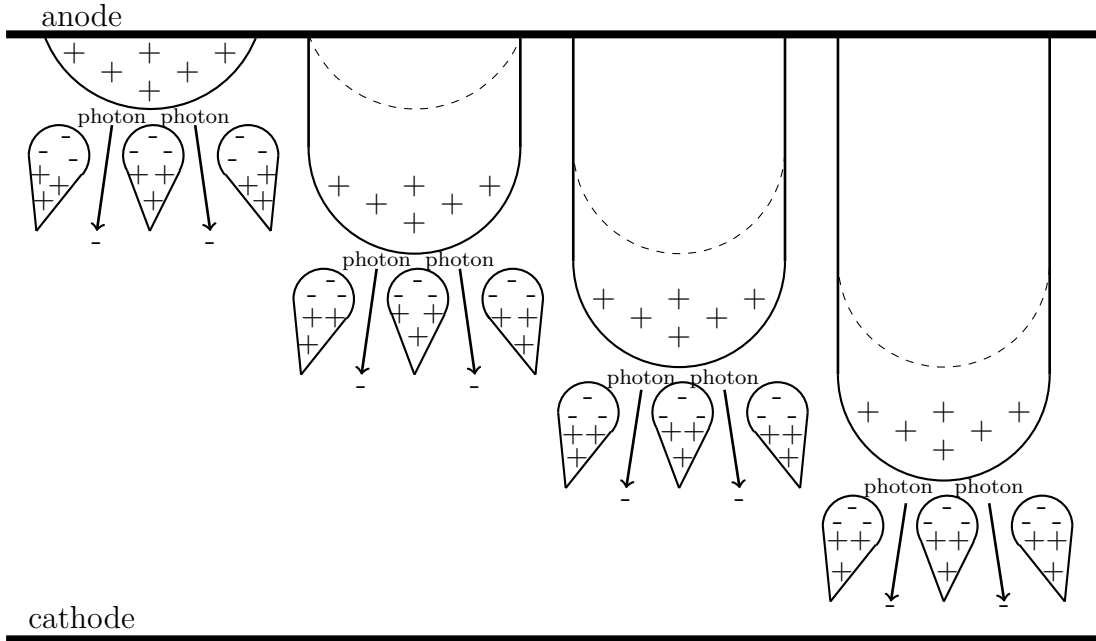


Fig. 1.14 – Schéma de la propagation d'un streamer positif depuis l'anode par photo-ionisation.

Le mécanisme décrit ci-dessus est valable pour des surtensions modérées. Pour de très fortes surtensions ( $> 200\%$ ), la décharge prend "paradoxalement" la forme d'un filament plus large dans la direction radiale et se propage plus rapidement qu'un streamer classique. Ces différences peuvent s'expliquer par la présence de l'intense champ électrique induit par la surtension. Dans ces conditions, il



est possible d'accélérer certains électrons à des énergies telles qu'ils acquièrent une vitesse quasi-relativiste et sont continuellement accélérés [15]. On parle alors d'électrons *runaway*. Dans le cas de streamers négatifs, ces électrons très énergétiques vont être injectés dans l'espace entre la tête de l'avalanche et l'anode et permettre d'ioniser un volume de gaz plus important (cône d'injection de la figure Fig. 1.13a), augmentant très rapidement la charge d'espace. Dans le cas de streamers positifs, on peut aussi admettre que les électrons *runaway* qui atteignent l'anode, sont suffisamment énergétiques pour induire un rayonnement de freinage (bremsstrahlung – en interagissant avec les noyaux lourds) ou pour exciter les couches externes des atomes de l'anode (raies  $K_1^\alpha$ ), qui en se relaxant vont émettre des photons [18]. Ces deux émissions de photons sont dans le domaine des rayonnements X et leur énergie dépend de la nature de l'anode. Par exemple, les photons X auront une énergie de 20 keV pour le Rhodium, 80 keV pour le Tungstène ou 8 keV pour le Cuivre. Ce rayonnement X, plus pénétrant que le rayonnement UV préexistant (un rayonnement de 1 keV est atténué à 90% par 1 cm d'air à la pression atmosphérique [18]), peut ioniser le milieu sur un plus large volume etensemencer de manière isotrope l'espace inter-électrodes en électrons libres. Ces électrons pourront servir à initier de multiples avalanches électroniques nécessaires à la propagation des streamers *positifs* (vers la cathode).

Quand l'onde d'ionisation arrive au voisinage de la cathode, le champ électrique entre la cathode et le front de l'onde est très intense. La cathode subit un bombardement important d'ions et de photons UV, qui induit une émission d'électrons secondaires soit par effet photo-électrique (UV) ou Auger, soit par extraction sous l'effet du champ local intense. Un flux intense d'électrons est émis dans une zone de fort champ électrique qui va induire une multiplication électronique importante se propageant vers l'anode. Dans le canal ionisé laissé par le streamer primaire, le champ électrique est inférieur au champ critique d'ionisation et l'attachement électronique prend le pas sur l'ionisation [19],[20]. Cela crée une instabilité du champ qui diminue au voisinage de la cathode alors qu'il se renforce près de l'anode. Ce phénomène s'amplifie jusqu'à former un nouveau front se propageant vers la cathode. On parle de "secondary streamer" [20]. La propagation de ce front implique une reprise de l'ionisation et une légère augmentation de la température qui provoque une dilatation du canal de décharge (expansion radiale) et indirectement renforce le champ réduit  $\frac{E}{N}$ , avec  $N$  la densité du milieu. Ce renforcement aura une rétroaction positive sur la densité de courant en augmentant l'ionisation et donc sur le chauffage du gaz. La décharge de type streamer transite alors vers une décharge "chaude" (à l'équilibre thermique) du type arc électrique. La section suivante présente comment ces concepts théoriques sont appliqués expérimentalement pour créer des décharges hors-équilibre à pression atmosphérique.

## 1.2.2 Les décharges à pression atmosphérique

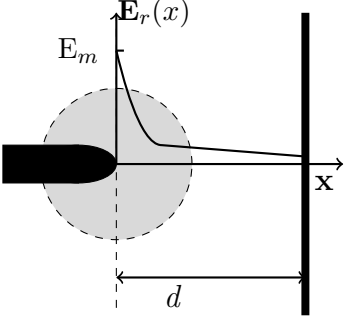
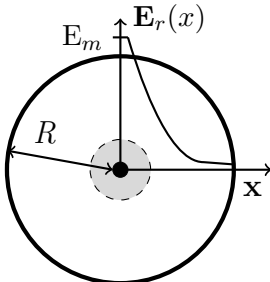
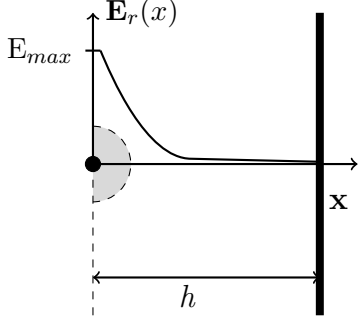
À haute pression, le libre parcours moyen est très faible ( $\lambda \simeq 70 \text{ nm}$  à 1 bar) et la fréquence de collisions est très élevée. Par conséquent, le critère de Meek est rapidement atteint et les décharges électriques créées par un champ électrique uniforme (géométrie d'électrodes plan-plan) sont principalement de type streamer. Les instabilités ont aussi une plus grande probabilité d'apparaître. La décharge transite rapidement en un arc électrique. Pour obtenir un plasma non-thermique, il faut empêcher le développement de ces instabilités soit en limitant la valeur du courant, soit en coupant le champ avant que les instabilités puissent se développer, c'est-à-dire en utilisant un mode de fonctionnement impulsionnel. Il est alors possible de créer des décharges à pression atmosphérique qui ne soient pas des arcs électriques grâce à un contrôle spatial et temporel des décharges (barrière diélectrique, pré-ionisation, impulsions nanosecondes, géométrie non-uniforme du champ, ...).

### 1.2.2.1 Les décharges couronnes

Il s'agit d'un type de décharge qui se développe à pression atmosphérique quand le champ électrique est fortement inhomogène. L'homogénéité du champ permet de stabiliser la décharge. Elle est créée par l'asymétrie des électrodes, l'une ayant un rayon de courbure beaucoup plus petit que l'autre. Les géométries d'électrodes asymétriques les plus courantes sont la (multi)pointe-plan, le (multi)fil-plan, ou le fil-cylindre. L'asymétrie est responsable d'un renforcement du champ électrique radial au voisinage de l'électrode à forte courbure (pointe, fil, ...). Il est possible d'estimer le champ électrique inhomogène créé par chaque géométrie (Tab. 1.2) [8].

Le mécanisme de multiplication électronique démarre au voisinage proche de l'électrode à forte courbure, là où le champ est le plus intense, et dépend de la polarité de la tension :

- si la polarité est négative, la décharge couronne se développera autour de la cathode selon un mécanisme de Townsend,
- si la polarité est positive, on distingue trois cas en fonction de l'amplitude de la tension :
  - à faible tension, la décharge se développe autour de l'anode, par un mécanisme de photo-ionisation dans son voisinage. La décharge est en réalité composée de multiples micro-filaments qui partent de l'anode. On parle de *décharge burst*,

pointe-plan	fil-cylindre	fil-plan
		
$E_r(x) = \frac{2V}{(r + 2x) \ln \left( \frac{2d}{r + 1} \right)}$	$E_r(x) = \frac{V}{x \ln \left( \frac{R}{r} \right)}$	$E_{max}(x) = \frac{V}{r \ln \left( \frac{2h}{r} \right)}$

Tab. 1.2 – Expression du champ électrique inhomogène pour certaines géométries (perpendiculairement à l'axe de symétrie).

- pour une tension intermédiaire et un gaz électronégatif, la décharge se développera sous la forme d'un glow, comme par exemple le halo lumineux autour d'une ligne à haute-tension.
- à tension élevée, la décharge sera de type streamer.

Tout comme les processus dans un champ homogène, le développement d'une décharge dans un champ inhomogène est un processus à seuil. La valeur du champ critique,  $E_c$ , au-delà de laquelle une décharge couronne de type glow peut se développer, dans l'air et pour une polarité positive, est déterminée par la formule empirique de Peek[8] :

$$E_c = 31 \times \delta \left( 1 + \frac{0.308}{\sqrt{\delta r}} \right) \quad (\text{kV cm}^{-1}) \quad (1.11)$$

où  $\delta$  correspond au ratio de la densité de l'air par rapport à la densité de l'air dans les conditions normales de pression et température et  $r$  est le rayon de l'électrode à forte courbure. L'équation (1.11) couplée à l'équation du champ électrique (Tab. 1.2) permet de déterminer l'extension maximale de la décharge. Ainsi, pour une géométrie fil-cylindre dans l'air, la couronne s'étendra jusqu'à la région de l'espace où le champ est égal au champ critique et le rayon maximal de la décharge couronne

vaut :

$$r_{\max} = \frac{V}{E_c \ln\left(\frac{R}{r}\right)} \quad (1.12)$$

où  $V$  est la tension appliquée,  $R$  le rayon du cylindre et  $r$  le rayon du fil. À partir d'une certaine tension, le renforcement du champ par la charge d'espace s'accumulant dans la zone proche de l'électrode à forte courbure est suffisant (critère de Meek) pour qu'un streamer puisse s'initier et se propager vers la contre-électrode (Fig. 1.15).

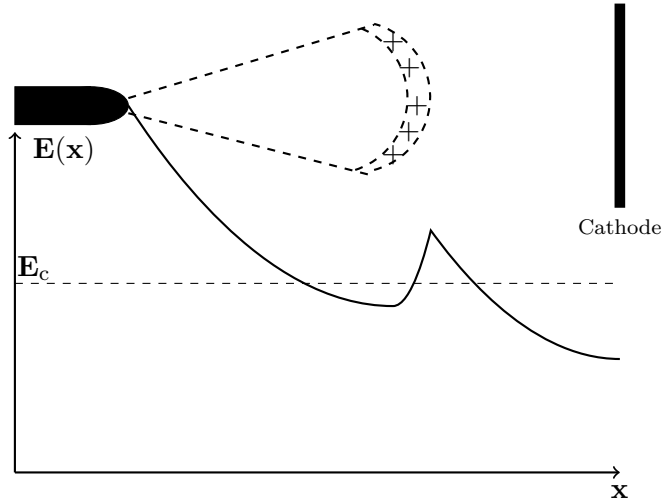


Fig. 1.15 – Profil du champ électrique sur l'axe pour une décharge couronne pointe/plan. Influence de la charge d'espace.

### 1.2.2.2 Les Décharges à Barrière(s) Diélectrique(s) (DBD)

Il est nécessaire dans certains cas de travailler avec une distance inter-électrode  $d$  inférieure à l'extension maximale de la décharge ou à des tensions élevées, tout en voulant éviter les transitions à l'arc [21]. Les géométries DBD permettent d'éviter le développement des instabilités responsables de la transition à l'arc. La configuration à barrière(s) diélectrique(s) permet de limiter le courant de décharge, notamment son augmentation exponentielle. On peut limiter le courant en insérant un matériel diélectrique sur une ou les deux électrodes (Fig. 1.16). Il s'agit d'un matériau isolant (verre, quartz, Téflon, ...) qui va empêcher les charges d'atteindre les électrodes. La DBD peut se développer soit dans un champ électrique homogène, soit dans un champ électrique inhomogène (fil-cylindre, ...). Elle se propage sous la forme d'un (multi-)streamer(s). Quand l'onde d'ionisation atteint

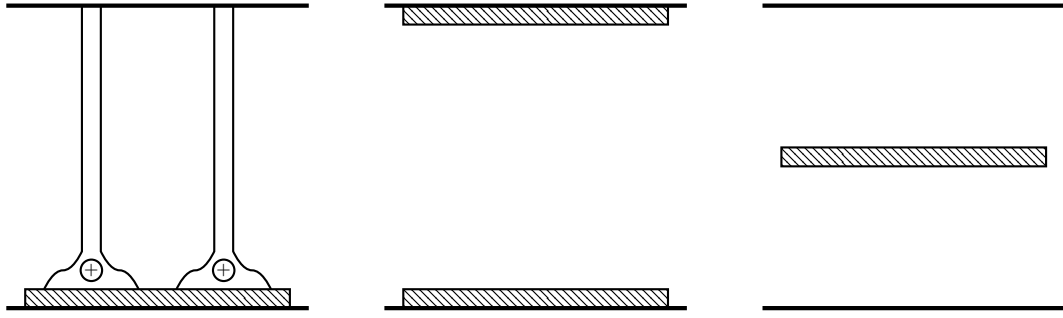


Fig. 1.16 – Différentes configurations possibles du diélectrique : une électrode (à gauche), deux électrodes (au milieu) ou dans l'espace inter-électrodes (à droite).

la surface du diélectrique, des ions positifs s'accumulent en surface du diélectrique (à la cathode pour un streamer positif). Une charge de surface,  $Q_S$ , croît et crée un champ électrique de surface  $E_S$ , qui s'oppose au champ électrique externe,  $E_0$ . Le champ total,  $E = E_0 + E_S$ , diminue et devient inférieur à la valeur seuil pour le développement d'une décharge. Par conséquent, la décharge s'éteint et la charge positive accumulée en surface du diélectrique, sur une surface plus étendue que la largeur du canal de la micro-décharge (Fig. 1.16), crée une zone de champ électrique plus faible dans l'espace inter-électrodes. Hors de ces zones d'accumulation de charge de surface, le champ électrique est inchangé et suffisamment intense pour que des micro-décharges puissent s'y développer. Ainsi, on a une répartition spatiale des micro-décharges sur l'ensemble de l'électrode. Ensuite, les ions accumulés en surface se dissipent et le champ électrique de surface diminue. Quand le champ total redevient supérieur à la valeur seuil, les micro-décharges se développent à nouveau. En fonctionnant en mode alternatif, l'inversion de la polarité crée un champ externe qui s'ajoute au champ électrique de surface. Ce renforcement du champ total facilite le développement d'une onde d'ionisation qui va se propager depuis le diélectrique. L'utilisation d'un diélectrique sur une ou deux électrodes permet de limiter la densité de courant qui passe dans la décharge. Le fonctionnement en mode alternatif est limité à des fréquences,  $\nu$ , de l'ordre de 10 MHz, pour que le diélectrique garde ses propriétés isolantes. Les DBD sont les décharges les plus utilisées pour des applications de traitement de gaz, grâce à la simplicité de leur mise en place.

### 1.2.2.3 Les décharges pré-ionisées

À pression atmosphérique, les décharges couronnes et les DBD créent un volume limité et hétérogène de plasma comparées à un glow basse-pression. Pour créer un large volume de plasma non-thermique à pression atmosphérique, on peut augmenter le nombre de micro-décharges et forcer le recouvrement des têtes

d'avalanches avant que celles-ci ne se transforment en streamers individuels [22]. Pour cela, il est nécessaire de créer une densité d'électrons germes suffisamment homogène et d'utiliser des tensions pulsées très courtes (typiquement inférieures à quelques centaines de nanosecondes) pour empêcher que les instabilités aient le temps de se développer et que la décharge transite vers l'arc. Deux modes de fonctionnement pour ce type de décharges existent :

- un mode où les électrons germes nécessaires sont fournis par une source externe. Cet ensemencement permet d'obtenir une distribution uniforme d'électrons (de  $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$  selon le gaz). On parle alors de décharges pré-ionisées. Par exemple, la mise en œuvre expérimentale d'une décharge photo-déclenchée est composée de trois parties principales (Fig. 1.17) [23],[24] :
- une partie pour le stockage de l'énergie, typiquement des condensateurs en céramique chargés en parallèle et reliés aux électrodes.
- un système de pré-ionisation, en utilisant soit des photons X (diode à rayons X), soit une source UV obtenue grâce à une décharge couronne auxiliaire.
- une cellule de décharge.

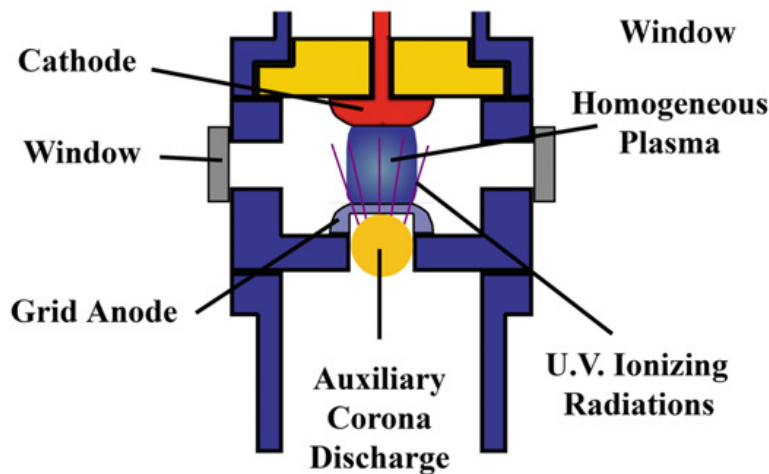


Fig. 1.17 – Schéma d'un réacteur de décharge pré-ionisée, issu de [25].

Quand les condensateurs ont été chargés à la tension voulue, la pré-ionisation du milieu est effectuée et la densité d'électrons germes augmente. Cette augmentation s'accompagne d'une homogénéisation de la densité électronique dans l'espace inter-électrodes et d'un recouvrement des avalanches électroniques créées dans le milieu. Ce type de décharge permet de créer un large

volume de plasma homogène transitoire, occupant un large volume ou la totalité de la cellule de décharge. Les décharges pré-ionisées sont très utilisées en laboratoire pour étudier les cinétiques des plasmas homogènes, notamment à cause de leur facilité de modélisation et de couplage avec des modèles 0D.

- un mode où la décharge crée elle-même les électrons germes nécessaires à son initiation. C'est par exemple le cas des décharges fonctionnant à haute fréquence et qui utilisent l'effet de mémoire d'une décharge à la suivante. La présence de molécules électronégatives (telles le dioxygène) impliquent la formation d'ions négatifs et des électrons germes sont très vite arrachés par le champ appliqué [26]. Récemment, il semblerait que l'utilisation d'impulsions haute-tension ( $> 40$  kV) de durée ultra-courte (quelques dizaines de nanosecondes) avec un front de montée raide ( $> 15$  kV ns<sup>-1</sup>) et une géométrie asymétrique d'électrodes (pointe(s)-plan, fil-cylindre, ...) permettrait d'atteindre des valeurs de champ suffisamment élevées pour peupler le domaine des hautes énergies de la f.d.e.e. On suppose alors que ces électrons très énergétiques pourraient être responsables non seulement d'une forte ionisation mais également, pour ceux dont l'énergie est suffisante pour devenir *run-away*, être responsables d'une émission de photons X après interaction avec l'anode [16],[18],[27],[28]. Ce rayonnement X serait à l'origine d'un auto-ensemencement en électrons germes de la décharge au voisinage plus ou moins proche de l'anode (selon l'énergie des photons X). La densité électronique du milieu croîtrait et permettrait le recouvrement rapide d'un grand nombre d'avalanches électroniques quand l'onde d'ionisation se propage. La décharge créée ressemble à une décharge couronne de type glow, que l'on nommera par la suite décharge diffuse. Si l'espace inter-électrodes est très important, la décharge diffuse transitera en mode streamer au-delà d'un rayon d'extension maximale.

Dans le but de créer le plus large volume possible de plasma non-thermique à pression atmosphérique et de garder une mise en œuvre relativement simple, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'une décharge diffuse créée par une impulsion haute-tension nanoseconde ultra-courte.

### 1.3 La réactivité dans un plasma non-thermique

Dans un plasma non-thermique, l'énergie des électrons n'est pas majoritairement utilisée pour chauffer le gaz et obtenir l'équilibre thermique, mais pour créer des espèces réactives par collisions électroniques inélastiques pendant la phase d'excitation du gaz (initiation et propagation de la décharge) et pendant la phase

de relaxation, ou post-décharge, grâce aux réactions impliquant les espèces réactives primaires [29],[30]. Comme le montre la figure 1.18, les processus intervenant dans la cinétique chimique des espèces réactives mettent en jeu des échelles de temps très variées allant de quelques picosecondes pour les collisions électrons/neutres à quelques millisecondes pour certaines réactions radicaux/neutres.

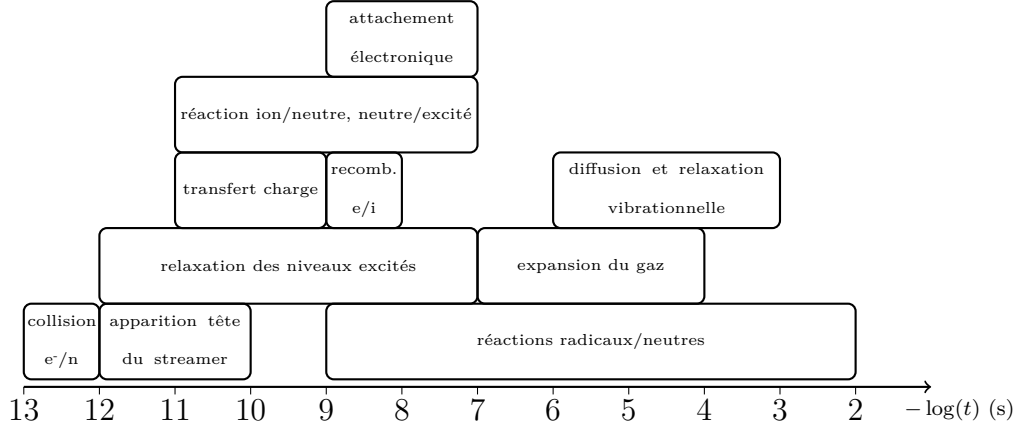
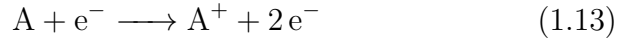


Fig. 1.18 – Temps caractéristiques des différents processus physico-chimiques dans les plasmas non-thermiques (issu de [31]).

### 1.3.1 La phase d'excitation : l'impact électronique

Les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collisions avec les molécules neutres du gaz, et une partie ou l'ensemble de leur énergie cinétique est transférée aux molécules. Ce transfert induit différents processus : ionisation, dissociation ou excitation de la molécule.



où  $A^*$  peut-être un radical, un état excité radiatif ou métastable de l'espèce  $A$ , avec une densité  $n_{A^*}$  qui obéit à :

$$\frac{d n_{A^*}}{dt} = k n_A n_e \quad (1.16)$$

où  $n_A$  et  $n_e$  sont respectivement les densités de l'espèce  $A$  et des électrons et  $k$  est la constante cinétique de la réaction déterminée par :

$$k = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \sigma(\epsilon) f_0(\epsilon) d\epsilon \quad (1.17)$$



avec  $m_e$  la masse d'un électron,  $\epsilon$  l'énergie cinétique;  $\sigma(\epsilon)$  la section efficace de collision électronique de l'espèce A et  $f_0$  la Fonction de Distribution en Énergie des Électrons (f.d.e.e). La f.d.e.e est solution de l'équation de Boltzmann pour les électrons et ne dépend que du champ électrique réduit et de la nature du gaz. La valeur du champ réduit va modifier la composition en espèces réactives du mélange gazeux. L'énergie cinétique moyenne des électrons est donnée par :

$$\bar{\epsilon} = \int_0^\infty f_0(\epsilon) \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon \quad (1.18)$$

et elle augmente quand le champ réduit augmente. Selon sa valeur, différents processus dominant dans l'air. Ils sont résumés sur la figure 1.19.

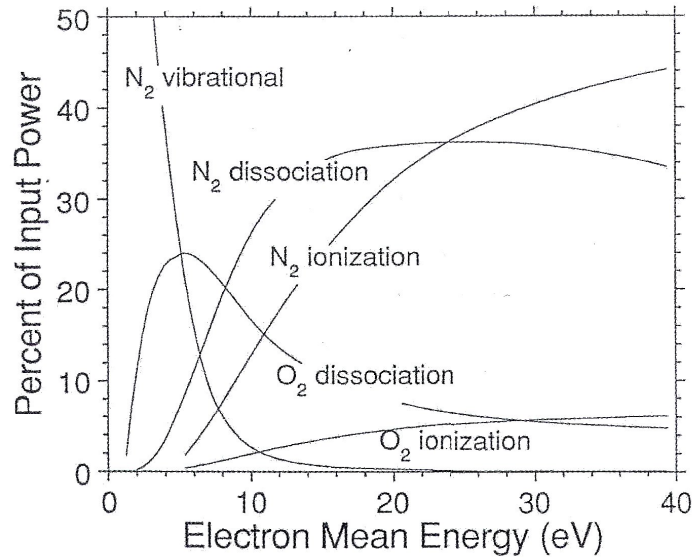
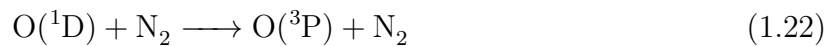
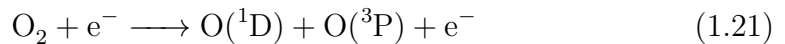
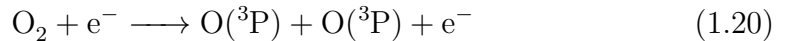


Fig. 1.19 – Répartition de la puissance (en %) entre les différents types de collisions électroniques avec l'azote ( $N_2$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) en fonction de l'énergie moyenne des électrons. Issu de [8]

Dans un mélange azote-oxygène, cette première phase va produire de l'azote et de l'oxygène atomique issus de la dissociation de  $N_2$  et  $O_2$  :



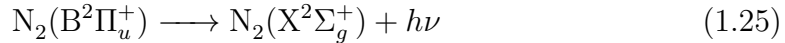
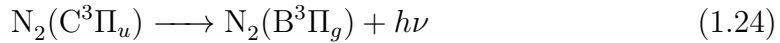
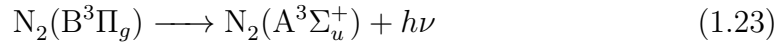
avec  $O(^1D)$  le niveau singulet et  $O(^3P)$  le niveau fondamental de l'oxygène atomique. Les collisions électroniques non-dissociatives vont créer des états excités (métastables et radiatifs) de l'azote et de l'oxygène selon la réaction (1.15). Ces états excités sont représentés dans le tableau 1.3, qui correspondent à un formalisme utilisé pour les représenter par des états excités effectifs créés en les regroupant en fonction de leur niveau d'énergie. On suppose qu'il existe des échanges d'excitation par quenching entre les états excités d'un même état effectif et par conséquent on peut les approximer par un seul état excité effectif. Ce type de notation est utilisé pour les modèles cinétiques des décharges. En présence d'humidité dans le mélange on produira aussi des radicaux hydroxyles :  $H_2O + e^- \longrightarrow OH + H + e^-$ .

Notation	États excités	Énergie (en eV)
$N_2(A)$	$A^3\Sigma_u^+ (v=0-9)$	[6.17 , 7]
$N_2(B)$	$B^3\Pi_g + W^3\Delta_u + B'^3\Sigma_u^- + A^3\Sigma_u^+ (v>9)$	[7.35 , 8.16]
$N_2(a')$	$a'\Sigma_u^- + w^1\Delta_u + a^1\Pi_g$	[8.4 , 8.89]
$N_2(C)$	$C^3\Pi_u$	11.03
$N_2(E)$	$E^3\Sigma_g^+ + a''^1\Sigma_g^+$	[11.88 , 12.25]
$O_2(a)$	$a^1\Delta_g$	0.98
$O_2(b)$	$b^1\Sigma_g^+$	1.627
$O_2(A)$	$A^3\Sigma_u^+ + A'^3\Delta_u + c^1\Sigma_u^-$	[4.05 , 4.34]

Tab. 1.3 – Notation des états excités effectifs de l'azote et de l'oxygène, issu de [25].

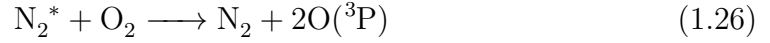
### 1.3.2 La phase de relaxation : la post-décharge

Les radicaux libres, les espèces excitées et les espèces atomiques créés pendant la phase d'excitation vont induire une réactivité, en réagissant directement avec les constituants primaires du mélange pouvant produire des espèces réactives secondaires ou encore en se relaxant. Par exemple, les états excités du diazote vont se relaxer selon les schémas suivants :

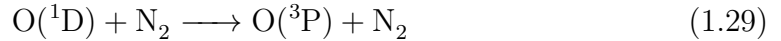
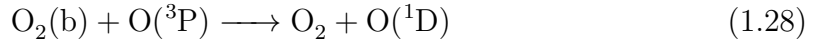
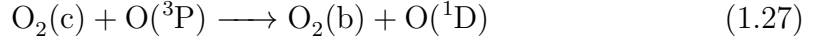


en émettant des photons compris entre 470 et 2530 nm pour la réaction (1.23) qui correspond au premier système positif de l'azote, entre 260 et 550 nm pour la réaction (1.24) qui correspond au second système positif de l'azote et enfin entre 300 et 590 nm pour la réaction (1.25) qui correspond au premier système négatif

de l'azote. Les états métastables de l'azote  $N_2^*$  vont se relaxer par quenching et notamment par un quenching dissociatif par l'oxygène :



La valeur de la constante de réaction du quenching de l'état  $N_2(A)$  par l'oxygène est très important. Ces atomes d'oxygène vont ensuite interagir avec les niveaux excités de  $O_2$  par transfert d'excitation ou par quenching par  $N_2$  :



et en présence d'humidité :  $O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH$ . Un autre puits des radicaux atomiques O et N vient de leur recombinaison (réaction à trois corps) :

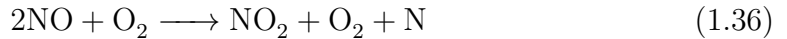


ainsi que d'une perte par réaction avec  $O_2$  pour les radicaux O :

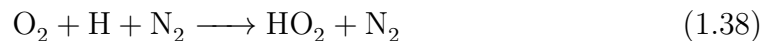
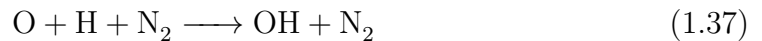


qui conduit à la formation d'ozone et qui est un mécanisme important de perte d'oxygène atomique dans l'air ( $O_2$ , 20%) à température ambiante. Au regard de la réaction (1.32), l'ozone peut être parfois vu comme un bon traceur de l'oxygène atomique.

La présence d'oxygène et d'azote atomiques induit la production de  $NO_x$  :



qui sont consommés principalement par les réactions  $NO + O \longrightarrow N + O_2$ ,  $NO + O + N_2 \longrightarrow NO_2 + N_2$  et  $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$  à température ambiante. En présence d'humidité, des atomes d'hydrogène sont produits par collisions électroniques dissociatives et vont réagir avec les radicaux atomiques de l'oxygène ou l'oxygène moléculaire pour former des radicaux hydroxyles, OH, et peroxydes,  $HO_2$  :



qui sont consommés par les réactions :



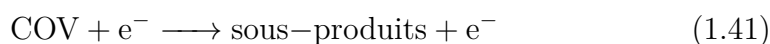
L'ensemble de ces réactions contribue à créer un mélange d'espèces réactives dans la post-décharge qui vont pouvoir être utilisées pour différentes applications (ozoneur, dépollution, ...). Dans le mélange oxygène/azote, l'ajout d'un polluant à l'état de traces va modifier la réactivité de la post-décharge et la composition du mélange gazeux à mesure qu'il est traité par les espèces réactives.

### 1.3.3 La conversion de composés organiques volatils

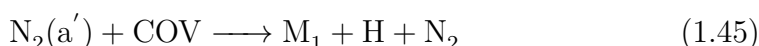
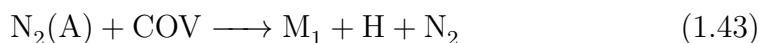
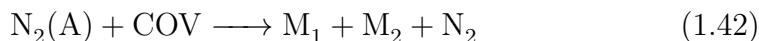
#### 1.3.3.1 Schéma réactionnel général de décomposition

Un composé organique volatil présent à l'état de traces dans le mélange gazeux oxygène/azote, où se développe une décharge non-thermique, sera dissocié ou oxydé. La dissociation est décrite par le schéma réactionnel suivant :

- collision électronique inélastique :

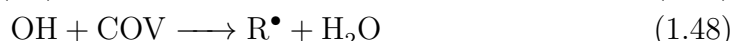


- quenching des métastables de l'azote  $\text{N}_2(\text{A})$  et  $\text{N}_2(\text{a}')$  :



$\text{M}_1$  et  $\text{M}_2$  sont des molécules ou des radicaux, pouvant n'avoir aucun carbone, produits par la rupture de liaisons carbone-carbone ou carbone-hydrogène dans la molécule initiale. Ils peuvent être identiques.  $\text{R}^\bullet$  est un composé organique volatil radicalaire, différent de COV et sous-produit des réactions (1.43) et (1.45)

L'oxydation des composés organiques volatils par l'oxygène atomique et les radicaux hydroxyles se déroulent selon les mécanismes suivants :

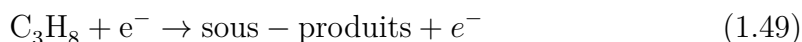


Les sous-produits des réactions entre les espèces réactives et les composés organiques volatils vont contribuer à renouveler les radicaux libres de la post-décharge et aussi à produire d'autres composés organiques volatils (sous-produits) qui peuvent aussi réagir avec les espèces réactives dans le plasma.

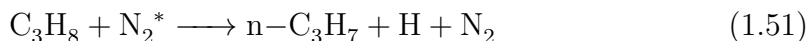
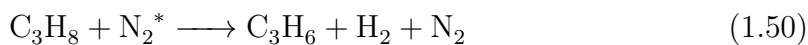
Pour étudier la conversion de COV par notre décharge diffuse, notre choix s'est porté sur le propane car sa conversion par d'autres types de décharges a déjà fait l'objet d'investigation. De plus dans le cadre d'une modélisation de la fragmentation, le choix d'un alcane permet de développer les concepts communs à tous types de molécules tout en restant un objet simple à manipuler (seulement deux types d'atomes).

### 1.3.3.2 Schéma dans le cas du propane

Le propane peut être décomposé après collision inélastique avec les électrons selon la réaction :

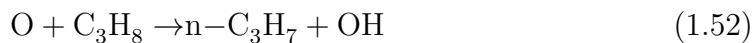


La nature des sous-produits dépend de l'énergie de l'électron incident et de l'état excité du propane. Il s'agit d'états excités soit sur des niveaux de transitions optiquement interdites (à partir de 3.6 eV), soit sur des niveaux de transitions optiquement permises (à partir de 9.13 eV). Il est communément admis que les transitions optiquement interdites conduiront à une dissociation, alors que les transitions optiquement permises se désexciteront par des processus radiatifs et dissociatifs. Les sous-produits de ces dissociations seront par exemple : H, H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, et leur nature dépendra de celle de l'état excité du propane. L'autre source d'énergie pour la décomposition du propane est le quenching avec les états métastables de l'azote, N<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Par exemple, Moreau et al. [32] et Pasquiers et al. [29],[30] ont montré que pour leurs conditions expérimentales, la décomposition du propane est principalement due aux réactions :

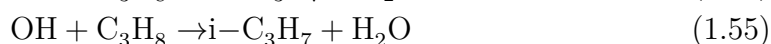
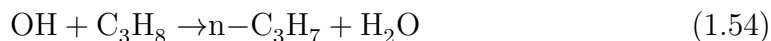


avec des constantes réactionnelles pour la réaction (1.50) de  $k = 1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour le métastable N<sub>2</sub>(A) et de  $k = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour les métastables N<sub>2</sub>(a') [30] et un rapport de branchement de 35% pour (1.51) et 65% pour (1.50) pour le quenching de l'azote N<sub>2</sub>(A) [29]. Les sous-produits C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> sont aussi décomposés par les espèces réactives primaires dans le plasma et parmi les sous-produits sont créés de nouveaux radicaux.

En présence d'oxygène dans le mélange, de l'oxygène atomique ( $O(^1D)$  et  $O(^3P)$ ) est créé dans le plasma. Ensuite, l'oxygène atomique oxyde le propane [33] :



Les radicaux hydroxyles produits oxydent aussi le propane [34] :



Par exemple, dans les conditions expérimentales décrites dans [30], l'importance relative est de 10.9% pour (1.52), 27.6% pour (1.53), de 15.9% pour (1.54) et de 25.9% pour (1.55) dans l'air. L'oxydation concerne aussi les sous-produits des réactions de décomposition du propane (1.54) et (1.55).

## 1.4 Conclusions

Ce chapitre a permis d'introduire l'utilisation des plasmas non-thermiques comme techniques de conversion de polluants gazeux, en décrivant les mécanismes de formation des décharges non-thermiques, les différentes formes qu'elles peuvent prendre et leurs caractéristiques. Dans ce type de décharge, l'énergie injectée sert principalement à créer différentes espèces réactives. La réactivité chimique que ces décharges initient est importante dans les études de conversion de polluants par des décharges non-thermiques et elle a été présentée de manière non-exhaustive. Les espèces réactives créées vont typiquement avoir un rôle important dans la destruction des molécules organiques polluantes. À pression atmosphérique, les décharges non-thermiques créées dans un champ électrique uniforme sont fortement non-homogènes et localisées dans l'espace. Cependant, différentes techniques existent pour augmenter le volume de ces décharges, notamment en produisant des décharges diffuses grâce à des impulsions haute-tension ultra courtes. Un volume de décharge plus important signifie des densités d'espèces réactives plus importantes et mieux réparties dans l'espace. Pour notre étude, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'impulsions haute-tension ultra courtes pour créer un plasma non-thermique. Le chapitre suivant est consacré à la description du montage expérimental mis en place pour créer notre plasma et des différents appareils de mesures utilisés pour étudier la décharge et caractériser sa réactivité.



# Chapitre 2

---

## Mise en œuvre expérimentale

---

### 2.1 Le réacteur à décharge

Une géométrie fil-cylindre coaxiale a été choisie pour le réacteur de décharge (Fig. 2.1). Cette géométrie devrait nous permettre de créer une décharge diffuse similaire à celle obtenue en géométrie pointe-plan [18],[35] mais avec une répartition radiale dans l'espace inter-électrodes plus homogène. Le caractère diffus du plasma doit conduire à une répartition plus homogène du dépôt d'énergie et des espèces réactives dans le gaz .

L'électrode externe, ou cathode, est un cylindre de cuivre de 27 mm de long avec un diamètre interne de 26 mm pour une épaisseur de 7 mm. Ce cylindre est relié à la masse au travers d'un shunt résistif coaxial. Un fil de tungstène, ou de cuivre, de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et placé le long de l'axe de la cathode, sert d'anode au réacteur de décharge. La coaxialité de l'anode est assurée par deux capillaires de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre interne. Ainsi, le volume total du réacteur de décharge est de 14.280  $\text{cm}^3$ . La cathode est emmanchée sur un cylindre de Téflon percé en son centre pour y insérer le câble coaxial Haute-Tension (HT) prolongé par un des capillaires. L'anode est soudée à l'extrémité du câble coaxial et insérée dans le capillaire. À l'autre extrémité de la cathode, un hublot en verre évidé sert à centrer le second capillaire pour assurer la coaxialité de l'anode.

L'anode est reliée à la HT positive. Elle possède un rayon de courbure très petit par rapport à celui de la cathode  $\left(\frac{R_{cyl}}{R_f} = 520\right)$  pour accentuer l'inhomogénéité du champ électrique réduit dans l'espace inter-électrodes. Cette inhomogénéité va favoriser le développement de nombreuses avalanches électroniques au voisinage du fil, pour une tension appliquée raisonnable. Pour une géométrie d'électrodes de



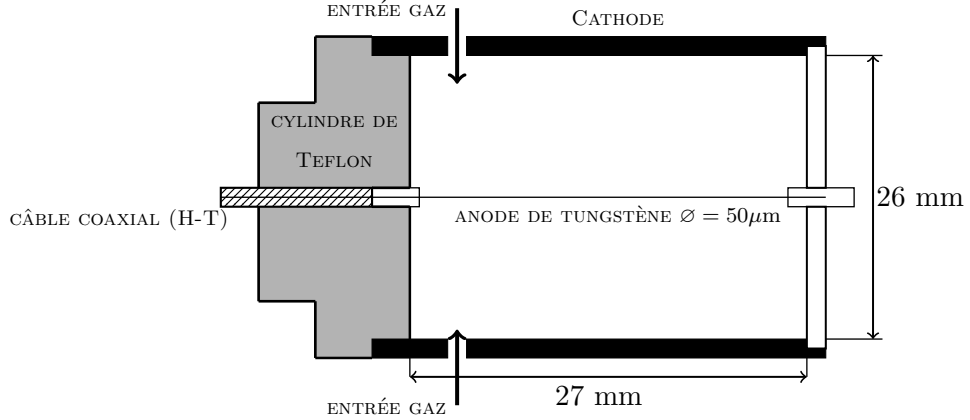


Fig. 2.1 – Schéma du réacteur de décharge diffuse fil-cylindre coaxial

type fil-cylindre, le champ électrique  $E(r)$  à une distance  $r$  de l'anode est donné par la relation :

$$E(r) = E_{\max} \frac{R_f}{r + R_f} \quad (2.1)$$

avec  $E_{\max} = \frac{V}{R_f \ln \frac{R_{cyl}}{R_f}}$ , où  $R_f$  est le rayon du fil,  $R_{cyl}$  est celui du cylindre et  $V$  est la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. La figure 2.2 représente les champs électriques calculés en utilisant l'équation (2.1) pour différentes valeurs du potentiel. On obtient ainsi des valeurs de champ électrique supérieures au champ critique d'ionisation,  $E_{cr}$  ( $25 \text{ kV cm}^{-1}$ ), au voisinage de l'anode (de 10 mm pour 20 kV à 51 mm pour 80 kV), pour lesquelles l'ionisation est supérieure à l'attachement et correspond à la zone où l'ionisation du milieu est possible.

La géométrie fil-cylindre du réacteur forme un condensateur de capacité  $C_R$  dont la valeur est donnée par la loi de Gauss :

$$C_R = \frac{2 \pi \epsilon_0 \epsilon_r l_{cyl}}{\ln \left( \frac{R_{cyl}}{R_f} \right)} \quad (2.2)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du gaz ( $\epsilon_{\text{air}}$ ) et  $l_{cyl}$  la longueur du cylindre. La valeur calculée pour la capacité du réacteur est de 2.4 pF.

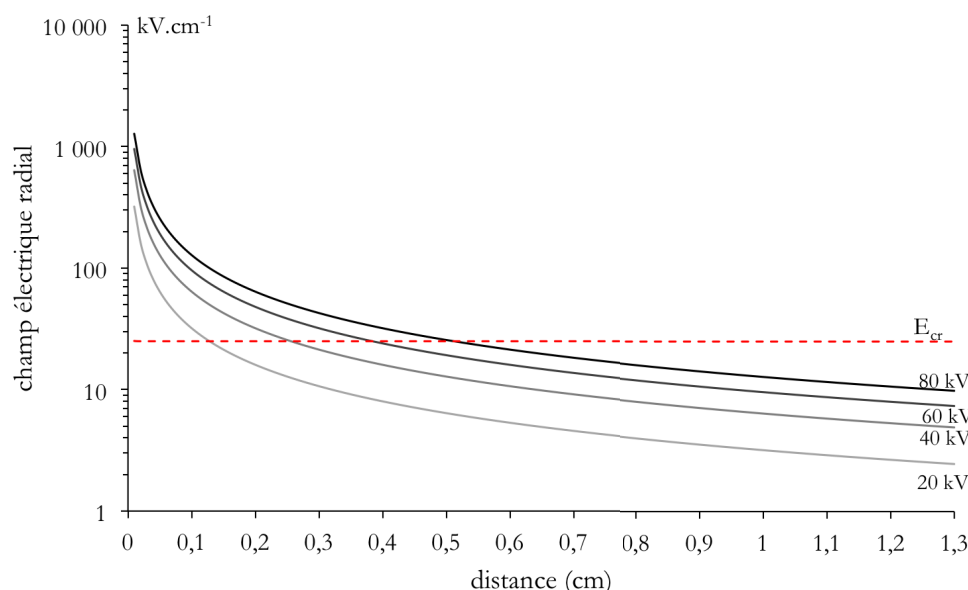


Fig. 2.2 – Profil radial du champ électrique dans l’espace inter-électrodes du réacteur fil-cylindre pour différents potentiels.

## 2.2 Le générateur d’impulsion Haute-Tension

Il existe différents systèmes permettant de générer des impulsions haute-tension [31],[36] mais la plupart repose sur le même principe : le stockage lent de l’énergie dans des condensateurs ou d’autres composants de stockage et son transfert rapide grâce à un commutateur. Pour notre montage expérimental, nous utilisons des éclateurs à gaz comme commutateur.

### 2.2.1 L’impulsion Haute-Tension

Le générateur utilisé pour créer l’impulsion HT nanoseconde a été développé au laboratoire (Fig. 2.3) et peut-être décomposé en trois parties : un générateur de Marx à deux étages connecté à une ligne coaxiale et à un éclateur de purge.

Le générateur de Marx est le système primaire qui va fournir une impulsion haute-tension de plusieurs dizaines de kilovolts avec un front de montée de quelques nanosecondes seulement. Son principe de fonctionnement se décompose en deux phases. La première phase consiste en la charge lente (de quelques  $\mu\text{s}$  à quelques ms) de condensateurs disposés en parallèle au travers de résistances de charge  $R_C$  par une alimentation de courant continu. Cette première phase est suivie par la

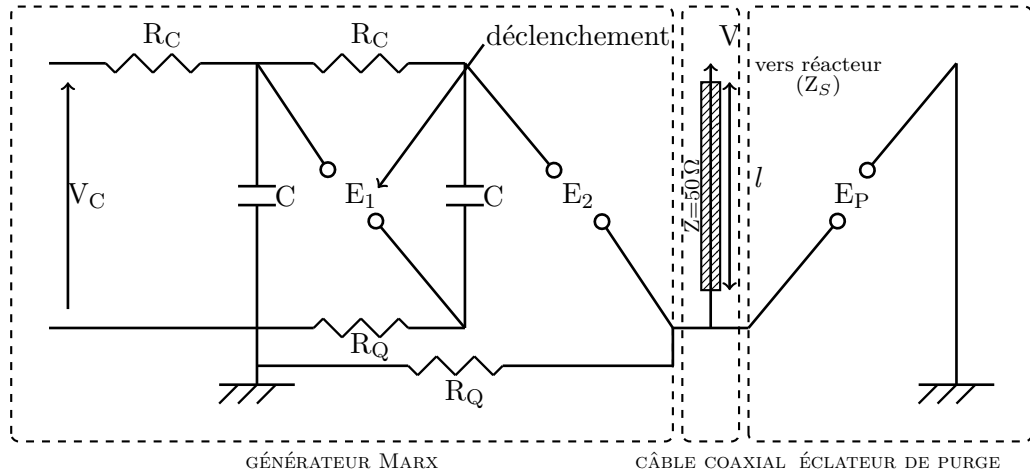


Fig. 2.3 – Schéma de principe du générateur d'impulsions haute-tension.

décharge rapide en série de ces condensateurs, obtenue grâce à des éclateurs à gaz, qui jouent le rôle de commutateurs ultra-rapides. Le temps de charge du générateur de Marx va alors dépendre de la valeur de  $R_C C$  et de la tension  $V_C$  que l'on souhaite atteindre.

Chaque éclateur est constitué de deux électrodes placées dans une cellule pressurisée et séparées de la distance  $d$ . La tension disruptive,  $V_d$ , de l'éclateur va dépendre de la valeur du produit  $p d$  (voir la courbe de Paschen – Fig. 1.12) et du gaz utilisé. Pour chaque éclateur, une des électrodes est reliée à la masse par une résistance de queue  $R_Q$ . Deux configurations peuvent être utilisées pour relier l'électrode à la masse :

- soit les résistances de queue sont placées en série entre chaque éclateur et reliées à la masse par la résistance de queue du premier éclateur.
- soit chaque résistance est reliée indépendamment à la masse.

La seconde configuration a été choisie, car ainsi les éclateurs sont reliés à la masse par une résistance de même valeur. Chaque étage commute quand sa tension disruptive est atteinte. Par conséquent, pour éviter une commutation prématurée d'un éclateur, chacun doit être réglé pour avoir une tension disruptive très légèrement supérieure à celle de l'étage précédent. Quand la tension de charge du premier éclateur atteint la valeur seuil de la tension disruptive,  $V_C \leq V_d$ , il commute, suivi par la commutation du second éclateur. La commutation en cascade provoque la décharge en série des condensateurs et crée une impulsion HT de très forte amplitude avec un temps de montée de quelques nanosecondes en sortie de la ligne

d'éclateurs (Fig. 2.4). Un générateur de Marx à deux étages sera utilisé dans cette étude, permettant d'atteindre en sortie une tension de  $(2 V_d \text{ en kV})$

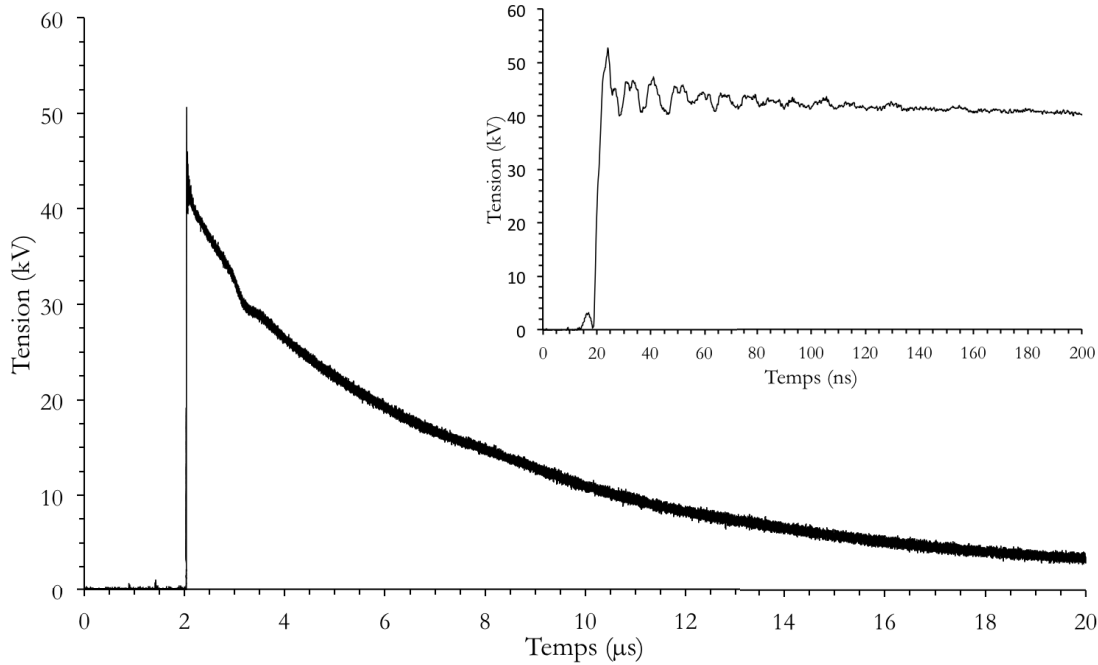


Fig. 2.4 – Tension typique en sortie d'un générateur de type Marx à 2 étages

Le front de montée est calculé dans l'intervalle de tension allant de 10% à 80% de la tension maximale,  $V_{\max}$ , fournie par le générateur. Des inductances parasites générées par la multiplication des étages limitent la raideur du front de montée de l'impulsion. La charge résistive des condensateurs implique une décroissance exponentielle de l'impulsion sur une durée extrêmement longue (quelques  $\mu\text{s}$ ) par rapport au temps de montée. L'utilisation d'éclateurs confinés permet de fonctionner dans l'azote à des pressions supérieures à la pression atmosphérique au lieu de l'air, qui pourrait oxyder les électrodes. L'augmentation de la pression permet d'obtenir des tensions disruptives plus élevées.

L'impulsion de tension en sortie du générateur de type Marx a une amplitude élevée et un front de montée raide (dizaines de  $\text{kV ns}^{-1}$ ) mais sa durée est encore trop longue pour éviter la transition à l'arc de la décharge. Ainsi, l'impulsion doit être encore mise en forme pour obtenir un créneau de haute-tension d'une durée d'une dizaine de nanosecondes. Pour cela, on relie le générateur de Marx et le réacteur de décharge par un câble coaxial d'impédance  $Z = 50 \Omega$  et de longueur

$l$ , dans lequel l'impulsion HT va se propager (Fig. 2.3). En arrivant à l'extrémité du câble, l'impulsion va être réfléchi partiellement ou totalement en fonction de l'impédance  $Z_S$  de la charge formée par le réacteur à décharge. Si  $Z_S$  est infinie (ce qui est le cas dans les premiers instants de la décharge), alors l'impulsion est réfléchi complètement et s'ajoute à l'impulsion incidente. Cette réflexion complète provoque ainsi un doublement de l'amplitude de l'impulsion sans augmenter le temps de montée de celle-ci.

L'impulsion doublée et réfléchi se propage en direction d'un éclateur de purge placé en parallèle de la ligne coaxiale en sortie directe du générateur de Marx (Fig. 2.3). La tension disruptive de l'éclateur de purge est fixée de telle sorte qu'elle soit supérieure à l'amplitude de l'impulsion incidente mais inférieure à celle de l'impulsion réfléchi. La commutation de cet éclateur court-circuite le générateur et l'énergie délivrée par la décharge des condensateurs est transmise directement à la masse et non plus au réacteur. Cette commutation crée néanmoins une seconde désadaptation d'impédance au niveau de l'éclateur de purge et induit une réflexion secondaire vers le réacteur dont l'amplitude est fortement atténuée par rapport à la première. Ce jeu de réflexions couplés à l'éclateur de purge fixe la durée de l'impulsion, qui dépend alors du temps nécessaire à l'impulsion pour effectuer une propagation aller-retour dans le câble (2.3).

$$T = \frac{2 l}{v_p} \quad (2.3)$$

où  $l$  est la longueur du câble et  $v_p$  la vitesse de propagation dans un câble coaxial de  $50 \Omega$  ( $v_p = 20 \text{ cm ns}^{-1}$ ). L'éclateur de purge va aussi permettre de modifier la durée de l'impulsion de quelques nanosecondes, en modifiant la valeur de sa tension disruptive. En effet, la valeur du front de montée étant finie, il existe un certain intervalle entre l'arrivée de l'impulsion à l'éclateur et l'instant où la tension disruptive est atteinte. La durée de cet intervalle peut être modifiée en changeant la pression ou la distance inter-électrodes de l'éclateur de purge.

### 2.2.2 Commutation des éclateurs et synchronisation du déclenchement

La commutation en cascade permet d'obtenir un déclenchement successif immédiat de chaque étage. Un retard de commutation d'un étage sera visible sur le signal de tension de sortie de la ligne sous la forme d'une "marche d'escalier". La contre-électrode, cathode, de chaque éclateur est reliée à la même masse, grâce aux résistances de queue  $R_Q$  pour stabiliser la commutation [37],[38]. D'une charge à l'autre, l'instant où le premier éclateur initie la commutation de l'ensemble de

la ligne fluctue par rapport à la durée de charge des condensateurs. Cette fluctuation (jitter) peut être de plusieurs microsecondes et est gênante pour pouvoir synchroniser un ensemble de diagnostics optiques (imagerie rapide de la décharge, spectroscopie d'émission, ...) avec le début de l'impulsion. Il faut donc pouvoir contrôler précisément le déclenchement de la commutation en cascade.

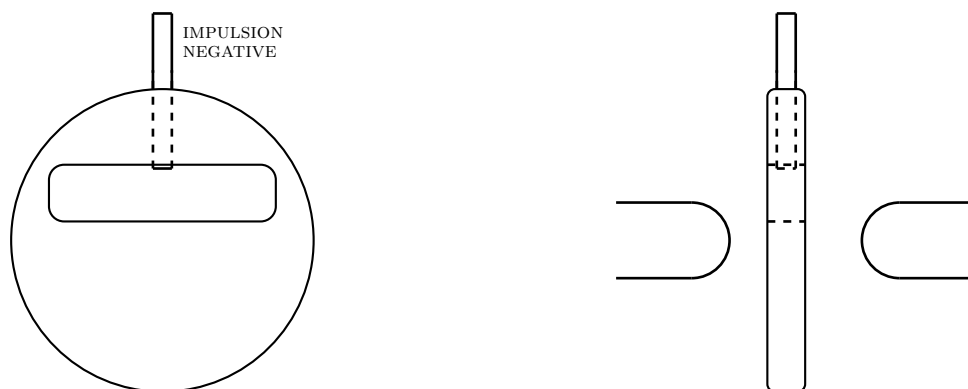


Fig. 2.5 – Schéma de l'éclateur à déclenchement contrôlé : (à gauche) électrode à potentiel flottant (à droite) configuration des 3 électrodes.

Ce contrôle est obtenu en déclenchant par un système externe la commutation du premier étage de la ligne. Pour cela le premier éclateur est remplacé par un éclateur à 3 électrodes (Fig. 2.5). Entre les deux électrodes hémisphériques de l'éclateur, est intercalée une électrode cylindrique évidée sur une partie de sa masse. Cette électrode est isolée du reste de l'éclateur. À un instant donné, une impulsion négative de  $-10\text{ kV}$ , avec un front de montée inférieur à  $20\text{ ns}$ , est générée par un système impulsionnel de type Thyatron et appliquée sur cette électrode centrale. Le front de montée étant très inférieur au temps de charge des condensateurs, cette soudaine mise au potentiel de l'électrode centrale provoque la mise en conduction de la première électrode, au potentiel  $V_C$ , avec l'électrode centrale. L'électrode centrale se trouve à son tour au potentiel  $V_C$ . La distance entre l'électrode centrale et la contre-électrode est telle que la mise au potentiel  $V_C$  de l'électrode centrale provoque la mise en conduction immédiate entre ces deux électrodes. Le premier éclateur commute et la cascade de commutation est initiée. Ce système de contrôle du déclenchement du premier étage permet de réduire le jitter d'une charge à l'autre à seulement quelques nanosecondes.

Un réglage précis de l'instant de déclenchement de la ligne des deux éclateurs par un système impulsionnel externe et de la tension de charge pour laquelle les éclateurs commutent a été nécessaire pour obtenir la valeur de tension souhaitée

pour l'impulsion. Il a fallu régler la tension disruptive (en modifiant le produit  $p d$ ) de l'éclateur de purge pour qu'il commute à chaque impulsion mais pas avant la propagation et la réflexion de l'impulsion dans la ligne coaxiale. Ce dernier élément joue un rôle important dans la limitation de l'énergie et du courant qui passe dans la décharge. L'éclateur de purge permet d'éviter la transition à l'arc de la décharge.

### 2.2.3 Les perturbations électromagnétiques

L'application d'une très forte tension avec un temps de montée très court au moment de la commutation des éclateurs est à l'origine d'importantes perturbations électromagnétiques, par rayonnement et par conduction. Ces perturbations sont visibles sur les signaux électriques de la décharge sous la forme de bruit. Elles peuvent aussi être responsables d'une perturbation de la synchronisation des différents diagnostics et provoquer leur déclenchement prématuré ou une mise en défaut des appareils. Pour atténuer au maximum le rayonnement électromagnétique créé par les trois éclateurs, ceux-ci sont placés dans un cylindre de plexiglas entouré d'une feuille de cuivre de 1 mm d'épaisseur. Ce premier blindage est placé au plus près de la ligne d'éclateur. Il va remplir deux rôles : écranter les perturbations électromagnétiques et assurer la coaxialité de l'ensemble de la ligne avec une impédance la plus proche possible de  $50 \Omega$ . Il ne doit pas y avoir de désadaptation brutale de l'impédance avant l'extrémité de la ligne coaxiale (au niveau du réacteur) pour éviter des réflexions intermédiaires avant l'extrémité du câble. D'autre part, l'ensemble des composants formant le générateur (ligne de type Marx, éclateur de purge et système de déclenchement externe) sont placés dans une cage de Faraday et les câbles des appareils de mesure ont été blindés dans la mesure du possible.

Un soin particulier a été porté au raccordement des différentes masses du système pour limiter au maximum les boucles de masse et n'avoir qu'une seule masse référence pour l'ensemble des appareils. La décharge elle-même est une source importante de perturbations électromagnétiques. L'épaisseur de la cathode atténue les perturbations radiales. Quand cela était possible, les appareils sensibles ont été éloignés ou blindés, ce qui a permis de limiter les effets du rayonnement issu de la décharge. Toutes ces mesures ont permis de fiabiliser le déclenchement de la décharge et sa synchronisation avec les différents appareils de mesure.

## 2.3 Les diagnostics électriques

Pour caractériser la décharge, il est nécessaire de mesurer sa tension et son courant, sans que cela ne perturbe le fonctionnement de la décharge. Dans ce but,

deux systèmes de mesure ont été conçus :

- une sonde de tension intégrée à la ligne coaxiale HT,
- une sonde de courant coaxiale connectée à la masse.

La structure coaxiale des deux systèmes permet d'obtenir une bande passante très élevée, ce qui est nécessaire pour mesurer des signaux avec des durées de l'ordre de la nanoseconde, et de rester insensible aux perturbations électromagnétiques.

### 2.3.1 La sonde de tension

Cette sonde est composée d'un diviseur capacitif et d'une sonde basse tension (jusqu'à 3 kV) de forte bande passante. Le pont capacitif est constitué d'un premier condensateur  $C_1$  formé par l'âme du câble coaxial et un fin anneau de cuivre positionné autour du diélectrique du câble. Le second condensateur  $C_2$  est constitué du même anneau de cuivre et de la tresse de masse du câble coaxial, séparés par une feuille d'isolant (Kapton®) de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Fig. 2.6).

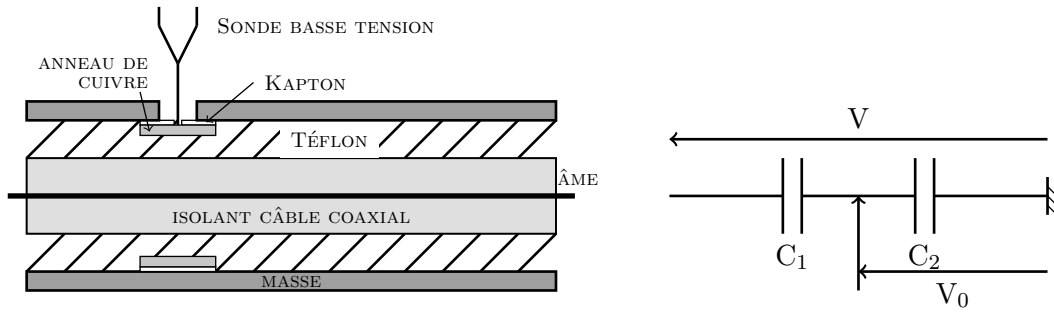


Fig. 2.6 – Schéma de la sonde de tension coaxiale (à gauche), schéma électrique équivalent (à droite).

La tension  $V_0$  est mesurée par la sonde de tension par contact électrique avec l'anneau de cuivre et la mesure est affichée sur un oscilloscope Lecroy®. La tension mesurée vaut :

$$V_0 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} V \quad (2.4)$$

où  $V$  est la tension de l'impulsion. La calibration du diviseur de tension est effectuée en comparant la tension  $V_0$  mesurée par le pont capacitif à la tension  $V$  mesurée en sortie du câble coaxial par une sonde capacitive commerciale haute-tension North Star® (40 kV). Cela a permis d'évaluer le rapport de division du pont capacitif à environ  $\frac{1}{480}$ . Les tensions mesurées et affichées sur l'oscilloscope seront multipliées par 480 pour obtenir la tension réelle.



### 2.3.2 La sonde de courant

La cathode est reliée à la masse par une résistance, permettant de mesurer le courant de décharge  $I$ . Les courants obtenus étant importants, il est nécessaire d'utiliser une résistance de très faible valeur. Notre résistance est un shunt coaxial de 0.2 à 0.25  $\Omega$ , adapté à l'impédance d'entrée de l'oscilloscope (1 M $\Omega$ ) en ajoutant une résistance de 50  $\Omega$  en parallèle. Cela permet d'obtenir une meilleure résolution temporelle des signaux et d'éviter les réflexions parasites.

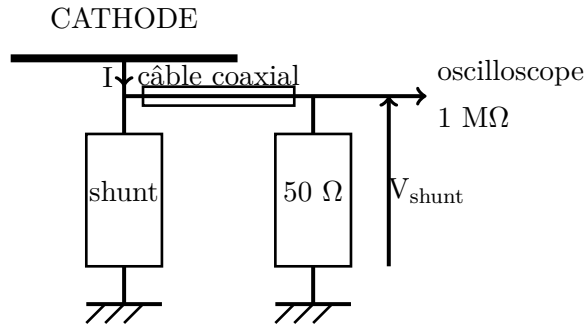


Fig. 2.7 – Schéma électrique du shunt coaxial résistif.

### 2.3.3 Le calcul de l'énergie de décharge

À partir des signaux de tension et de courant, il nous est maintenant possible de calculer l'énergie totale de la décharge. Tout d'abord, il existe un décalage temporel non négligeable (quelques nanosecondes) entre les signaux de tension et de courant à cause de la différence de longueur des câbles de mesure. En se plaçant dans des conditions de tension pour lesquelles aucune décharge ne se développe, seul le courant capacitif  $I_{\text{cap}}$ , visible par la mesure de courant et dû au réacteur, est mesuré. Ce courant doit être en phase avec la dérivée de la tension  $\left(I_{\text{cap}} = C \frac{dV}{dt}\right)$ , ce qui permet d'estimer le retard entre les signaux à 840 ps. Cela permet aussi d'estimer la capacité,  $C$ , du condensateur créé par le réacteur. Le courant capacitif sera déduit du courant total mesuré pour obtenir le courant de décharge réelle  $I$  :

$$I = \frac{1}{0,25} V_{\text{shunt}} - I_{\text{cap}} \quad (2.5)$$

En présence d'une décharge, on enregistre un courant de conduction qui correspond à la croissance exponentielle de la densité électronique (Fig. 2.8). À partir de ces valeurs, on peut calculer l'énergie totale de la décharge en intégrant la puissance

électrique de l'impulsion sur la totalité de sa durée.

$$E_D = \int V I dt \quad (2.6)$$

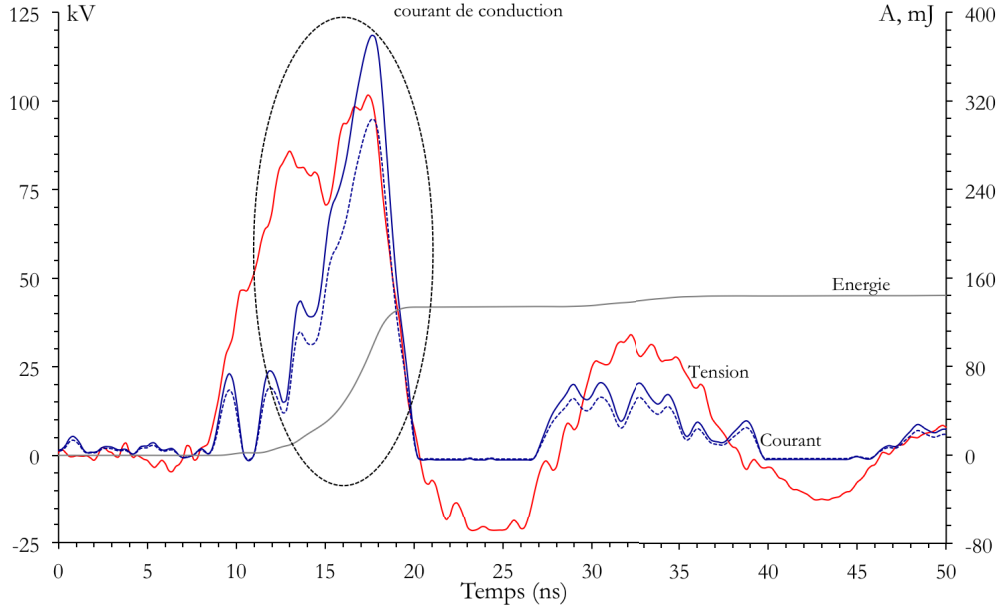


Fig. 2.8 – Signaux de tension, courant réel et énergie de la décharge.

L'énergie de décharge mesurée est nulle pendant la durée du front de montée de l'impulsion. Elle augmente rapidement quand le courant de conduction apparaît jusqu'à atteindre sa valeur maximale quand l'intensité est maximale. Une seconde augmentation plus faible est visible à environ 30 ns quand une impulsion réfléchie, de moindre intensité, atteint le réacteur.

## 2.4 Les diagnostics optiques

Pour caractériser la répartition spatiale et le développement temporel de la décharge, un diagnostic optique est nécessaire. Ce système de mesure est placé le long de l'axe du réacteur et permet de caractériser le développement radial de la décharge. Pour observer une décharge nanoseconde, il est nécessaire d'utiliser un système d'imagerie ultra-rapide.

### 2.4.1 L'imagerie ultra-rapide

Pour caractériser la décharge, deux caméras ont été utilisées :

- Un système d'imagerie rapide intensifiée à l'aide d'un intensificateur à microcanaux pulsé Optronis<sup>®</sup>, commandé par un boîtier fragment (Photolines<sup>®</sup>) avec un temps d'ouverture minimal de 5 ns. L'image de la décharge est formée sur la photocathode à l'aide d'un objectif de 50 mm de focale avec une ouverture de  $F/1:1.2$  pour une profondeur de champ de 900  $\mu\text{m}$ . L'image formée sur l'écran phosphorescent de l'intensificateur est ensuite reprise par une caméra CCD Atmel de 12 bits de résolution.
- Une caméra CCD Pimax II<sup>®</sup> avec un intensificateur intégré qui permet d'avoir un temps d'ouverture minimale de 1.5 ns, voire de descendre jusqu'à 500 ps grâce au mode *fast opening*.

L'ouverture des intensificateurs des caméras est synchronisée avec le signal de déclenchement du Marx et l'instant initiale de charge des condensateurs grâce à un générateur de retard. L'acquisition des images de la décharge se fait en ouvrant l'intensificateur légèrement avant le début de l'impulsion (une dizaine de nanosecondes) et en augmentant son temps d'ouverture progressivement pour observer différentes étapes du développement de la décharge. Le signal d'ouverture de l'intensificateur est enregistré sur l'oscilloscope en même temps que la tension de l'impulsion. Ainsi, en superposant les deux signaux, on obtient la durée effective de l'observation, qui correspond à la différence entre le temps de fermeture de l'intensificateur et le début de l'impulsion.

## 2.5 Mélange gazeux et caractérisation des espèces

Pour étudier la décomposition du propane dans un flux gazeux par les décharges, il est nécessaire de pouvoir contrôler le flux principal de gaz. De plus, il est nécessaire de pouvoir faire varier la concentration en propane dans le mélange.

### 2.5.1 L'injection et le mélange de gaz

Le mélange est réalisé à l'aide de débitmètres massiques commerciaux MKS<sup>®</sup>. Un premier débitmètre est utilisé pour fixer et contrôler le flux de gaz principal (azote ou air synthétique) pouvant varier de 1 à 5  $\text{L min}^{-1}$ . Un second débitmètre, avec un débit pouvant varier de 1 à 10  $\text{mL min}^{-1}$ , est utilisé pour ajouter la quantité de propane requise au flux principal pour obtenir la concentration désirée (en ppm).

$$C_{\text{C}_3\text{H}_8}(\text{ppm}) = \frac{D_{\text{C}_3\text{H}_8}}{D_{\text{air}}} 10^6 \quad (2.7)$$

Le mélange arrive ensuite au niveau d'un système de vannes micrométriques qui permet d'injecter seulement une partie du flux total dans le réacteur de façon

précise. L'injection dans le réacteur s'effectue à l'aide de quatre entrées placées symétriquement par rapport à l'axe du réacteur au niveau de sa base, de manière à obtenir un flux homogène dans le réacteur (Fig. 2.1).

Le réacteur est prolongé par un cylindre en verre terminé par un hublot de quartz optiquement transparent pour permettre les observations optiques. Sur le corps du cylindre de verre, sont ajoutés un septum pour pouvoir effectuer des prélèvements de gaz à l'aide d'une seringue et une évacuation en verre. Sur ce tube en verre, il est possible d'ajouter des dérivation du flux vers différents appareils de mesure, tels qu'un analyseur d'ozone.

## 2.5.2 La chromatographie gazeuse

Pour suivre l'évolution des espèces présentes dans le mélange gazeux en post-décharge, c'est-à-dire le propane et ses sous-produits, il faut pouvoir les séparer et ensuite les quantifier. On utilise pour cela un chromatographe à phase gazeuse.

Dans la colonne, l'échantillon à séparer est dissout dans une phase mobile (gaz ou liquide) et l'ensemble passe à travers une phase stationnaire, non-miscible. Les deux phases sont choisies en fonction des solubilités relatives des différents composants que l'on souhaite séparer. Plus un composant est soluble dans la phase stationnaire et plus il va mettre de temps à sortir de la colonne. Au contraire, plus un composant est soluble dans la phase mobile et plus il traversera la colonne rapidement. Dans le cas d'une chromatographie gazeuse, la phase mobile est un flux continu de gaz qui passe à travers la phase stationnaire. La phase stationnaire recouvre la paroi interne ou remplit la colonne ou le capillaire.

$$A_{\text{mobile}} \rightleftharpoons A_{\text{stationnaire}} \quad (2.8)$$

Chaque composant dans l'échantillon est en équilibre entre les deux phases selon une constante d'équilibre  $K = \frac{A_{\text{stationnaire}}}{A_{\text{mobile}}}$ . Le temps mis par un composant pour traverser la colonne correspond à son *temps de rétention*,  $t_R$ , qui va être caractéristique d'un composant pour la colonne et le gaz porteur choisis. Une fois les analytes séparés dans le capillaire, il faut pouvoir les détecter et les quantifier. Pour cela, il est possible d'utiliser un détecteur d'ionisation à flamme (FID – Fig. 2.9). Ce type de détecteur mesure la quantité absolue des composants dans le flux porteur. Il est non-sélectif et destructif, il est très efficace pour la détection des composés organiques. L'amplitude du signal est proportionnelle à la quantité des composants dans l'échantillon et s'annule dès que l'apport s'arrête.

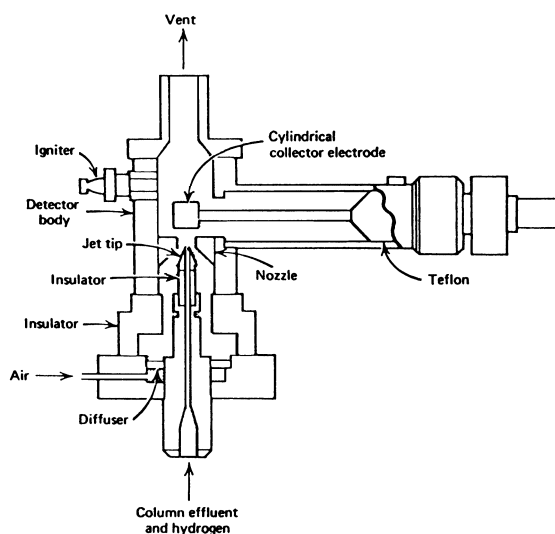


Fig. 2.9 – Schéma d'un détecteur FID [39].

Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un chromatographe TRACE GC® 2000 sur lequel est monté une colonne capillaire CP Porabond Q de 25 m de long et de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre interne, sa paroi interne est recouverte d'une phase solide de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le gaz porteur utilisé est l'hélium et l'échantillon est introduit à l'aide d'une seringue dans un injecteur splitless. Une seringue à gaz de 1 mm permet d'introduire l'échantillon dans le chromatographe à travers le septum du port d'injection chauffé de l'injecteur splitless (Fig. 2.10). Depuis l'injecteur, l'échantillon se propage lentement ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) avec le gaz porteur dans la colonne et se condense. Après un temps fixé (60 s) la valve de fractionnement (split) s'ouvre et permet de purger l'injecteur des traces résiduelles de l'échantillon. La colonne est chauffée progressivement et relâche les composants, qui se vaporisent et se propagent avec le gaz porteur. Ce système d'injection permet de minimiser l'élargissement du signal dû à l'injection.

À la sortie de la colonne capillaire le flux de gaz est brûlé dans le détecteur par une flamme d'oxygène et d'hydrogène, produisant un certain nombre d'ions. Ces ions sont collectés et forment le courant de signal, qui est proportionnel au nombre de carbones constituant le composé organique ionisé. Le détecteur FID ne détecte que les composés pouvant être oxydés. Chaque analyte est détecté à un temps,  $t_R$ , et le signal de courant mesuré aura la forme d'un pic centré sur  $t_R$  (Fig. 2.11). Pour obtenir la meilleure séparation possible, le pic du signal doit être le plus fin et le plus symétrique possible.

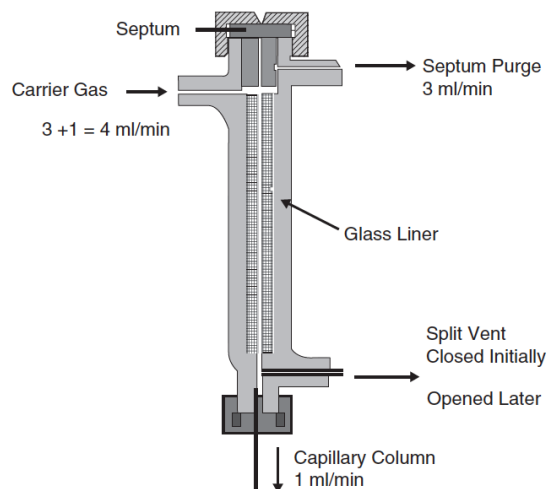


Fig. 2.10 – Schéma d'un injecteur splitless [39].

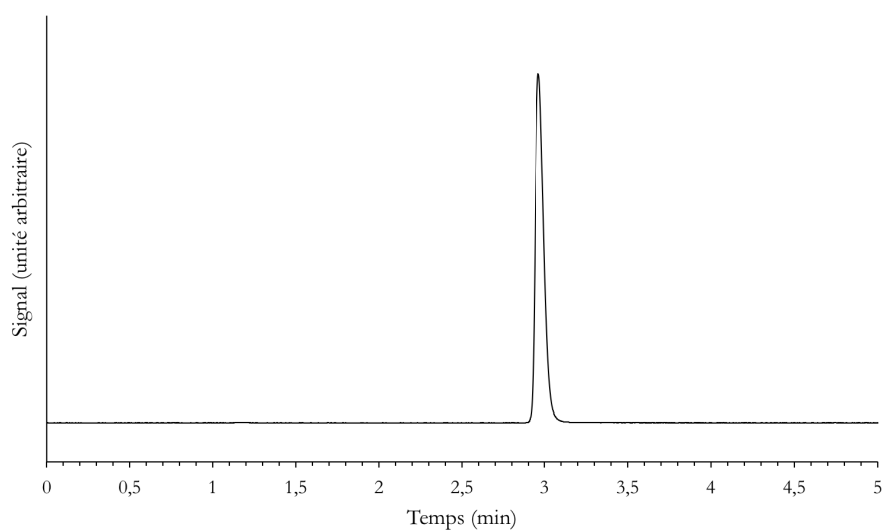


Fig. 2.11 – Chromatogramme type du propane.

Une calibration de la réponse de l'appareil pour chacun des sous-produits de décomposition identifiable est nécessaire pour obtenir à partir du courant de signal la concentration mesurée. L'aire sous la courbe d'un pic sur le signal de détection est proportionnelle à la concentration du composant détecté. En réalisant une calibration pour différentes concentrations de propane, propène, éthane, éthène et méthane, on obtient la courbe de réponse du chromatographe et de la méthode de détection qui permet de quantifier chaque composant identifié. Les différentes con-

centrations sont réalisées en injectant un volume précis du composant pur dans un ballon de 2243 cm<sup>3</sup> rempli d'azote. Après homogénéisation du mélange, plusieurs échantillons sont prélevés et analysés. On obtient ainsi la courbe de réponse du chromatographe (Fig. 2.12 – calibration du propane).

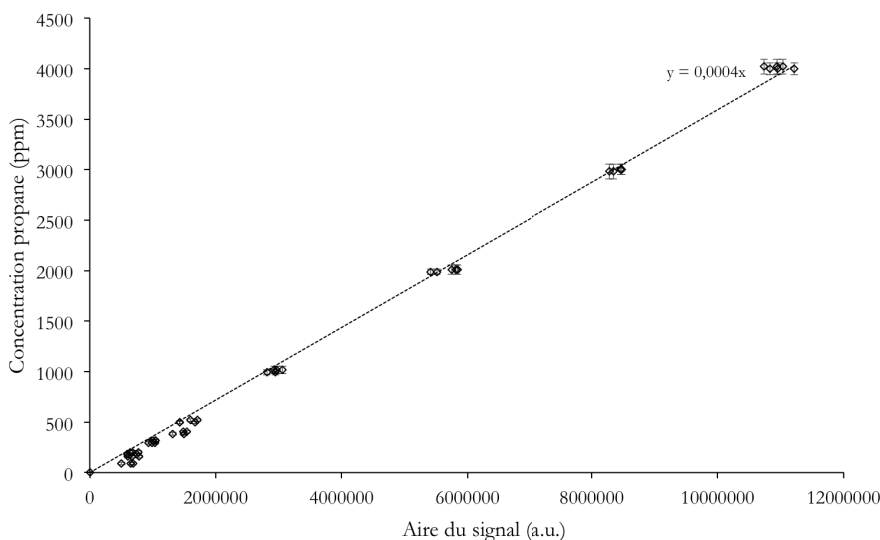


Fig. 2.12 – Courbe de calibration du propane.

### 2.5.3 L'analyseur d'ozone

Les mesures d'ozone sont réalisées dans le flux de post-décharge et permettent de quantifier l'équilibre entre la production et la destruction d'ozone dans la post-décharge. Ces mesures sont utiles, car elles renseignent de manière indirecte sur la production d'oxygène atomique qui joue un rôle important dans les mécanismes d'oxydation des COV présents dans le mélange (c.f. section 1.3.3). La mesure est effectuée grâce à l'absorption d'une source UV ( $\lambda = 254$  nm) par l'ozone. Le mélange de post-décharge traverse une cuve transparente aux UV et éclairée en continu par une source UV<sub>254 nm</sub> d'intensité  $I_0$ . L'intensité  $I$  du rayonnement UV après avoir traversé la cuve est mesurée. D'après la loi de Beer-Lambert (2.9), le rapport entre l'intensité mesurée et l'intensité de la source permet de déterminer la concentration du mélange.

$$I = I_0 e^{-\alpha_\lambda x} \quad (2.9)$$

où  $\alpha_\lambda$  est le coefficient d'absorption par unité de longueur de l'ozone pour la longueur d'onde  $\lambda$  et  $x$  la distance parcourue dans le milieu. L'absorption d'un

faisceau monochromatique pour une distance connue (largeur de la cuve) va dépendre de la concentration d'absorbant (l'ozone) selon la relation :

$$\alpha_{\lambda} x = \epsilon_{\lambda} l c \quad (2.10)$$

ce qui permet de réécrire la relation (2.9) :

$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} l c \quad (2.11)$$

où  $\epsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'absorption,  $l$  est la longueur de la cuve et  $c$  est la concentration d'absorbant en  $\text{mol L}^{-1}$ . Cette mesure est faite en continu ce qui permet d'avoir le profil temporel de la concentration nette d'ozone produit par la décharge.

## 2.6 Conclusions

Dans ce chapitre, la partie de la mise en place expérimentale, qui a demandé le plus de temps, a été le travail effectué sur le réglage du générateur d'impulsions HT. Tout d'abord, il a fallu obtenir les caractéristiques de l'impulsion qu'on souhaitait. Ensuite, on a dû s'assurer que cette impulsion était reproductible dans le temps et avec un fonctionnement reproductible en fréquence. Enfin, tous les appareils de mesures et de caractérisation ont dû être synchronisés avec le déclenchement de l'impulsion, de manière précise au vu des échelles de temps impliquées. Il a surtout été nécessaire d'éliminer le plus possible, les signaux parasites induits par les rayonnements électro-magnétiques de la décharge.

Le chapitre suivant va présenter les résultats expérimentaux obtenus sur la décharge, notamment son développement spatio-temporel, et sur la conversion du propane par celle-ci.





# Chapitre 3

---

## Résultats expérimentaux : application à la conversion du propane

---

Dans ce chapitre, on cherche à caractériser la décharge Couronne Nanoseconde Haute-tension Cyindrique (DCNHC) qui, malgré les fortes tensions et importants courants mis en jeu et comparables à ceux d'un arc électrique, reste une décharge non-thermique. Pour déterminer l'homogénéité du dépôt d'énergie, il faut d'abord caractériser le développement spatio-temporel de la décharge. Ensuite, on cherchera à comprendre la réactivité de cette décharge, notamment son efficacité dans la dissociation d'un polluant à l'état de traces, dans notre cas du propane, dans un flux d'azote puis dans un mélange azote (80 %)-oxygène(20 %). On étudiera également les sous-produits créés au cours de cette dissociation, ce qui permettra d'estimer l'efficacité potentielle de conversion de la décharge et de la comparer à celle d'autres décharges non-thermiques à pression atmosphérique.

### 3.1 Les caractéristiques électriques et spatio-temporelles de la décharge DCNHC

#### 3.1.1 L'énergie de la décharge DCNHC

L'énergie déposée dans la décharge,  $E_D$ , est calculée à partir des mesures de tension et de courant de décharge. La tension de l'impulsion varie entre 80 et 110 kV pour le maximum avec un front de montée compris entre 15.5 et 20 kV ns<sup>-1</sup> (calculé entre 10% et 80% de la tension maximale) pour un courant de décharge compris entre 300 et 450 A (avec une erreur de  $\pm 10\%$ ) et une durée d'impulsion à mi-hauteur variant entre 8 et 10 ns (Fig. 3.1).

À partir de cette mesure de courant, il est possible de faire une estimation de la densité électronique moyenne. Le courant réel mesuré,  $I$ , est lié à la densité de courant,  $j$ , par la relation  $I = j S$ , avec  $S$  la surface de collection. Dans notre montage expérimental, il s'agit de la surface interne de la cathode ( $S=0.2205 \text{ m}^2$ ). La densité de courant est définie par la relation :

$$j = n_e e v_e \quad (3.1)$$

où  $n_e$  est la densité électronique,  $e$  la charge d'un électron et  $v_e$  la vitesse de dérive des électrons. Dans un champ électrique  $E$ , cette vitesse est définie par  $v_e = \mu_e E$ , avec  $\mu_e$  la mobilité des électrons. En utilisant cette définition de la vitesse de dérive et l'équation (3.1), on peut estimer la densité électronique à partir du courant par la relation :

$$n_e = \frac{I}{S e \mu_e E} \quad (3.2)$$

On suppose qu'une fois le claquage réalisé, le champ  $E$  est homogène et vaut  $60 \text{ kV cm}^{-1}$  ( $V = 80 \text{ kV}$  et  $d = 1.3 \text{ cm}$ ) et la mobilité électronique, à température ambiante ( $293.15 \text{ K}$ ) et pression atmosphérique, pour un champ électrique réduit de  $240 \text{ Td}$ , vaut  $\mu_e = 0.04 \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (calculée grâce au solveur BOLSIG+ [40]). On obtient une densité électronique  $n_e$  d'environ  $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour un courant réel de  $350 \text{ A}$ . Le champ électrique n'étant pas réellement homogène et le courant de décharge fluctuant d'une décharge à l'autre, cette valeur nous renseigne seulement sur l'ordre de grandeur de la densité électronique qu'on peut s'attendre à trouver dans notre décharge. Cette valeur est légèrement inférieure au  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  que l'on trouve typiquement pour les streamers.

La variabilité de la durée de l'impulsion est intrinsèque au montage expérimental, notamment au déclenchement de l'éclateur de purge. La tension disruptive de ce dernier doit être supérieure à la tension délivrée par la ligne d'éclateurs mais inférieure à la tension de l'impulsion réfléchie. Le temps nécessaire à l'impulsion pour atteindre cette tension disruptive dépend uniquement du front de montée de l'impulsion, qui lui même varie d'une impulsion à l'autre. Or la durée de l'impulsion contrôle l'énergie déposée dans le milieu en contrôlant la durée pendant laquelle le courant de décharge peut passer dans le réacteur. L'énergie est calculée grâce à l'oscilloscope en intégrant au cours du temps le produit  $U \times I$  :

$$E_D = \int U I \, dt \quad (3.3)$$

elle varie entre  $80$  et  $150 \text{ mJ}$  (Fig. 3.2). La diminution de l'énergie de décharge entre  $13$  et  $18 \text{ ns}$  est un artefact dû à la coupure des signaux de tension et de courant dans cet intervalle. À cause d'une amplitude crête à crête maximale supérieure

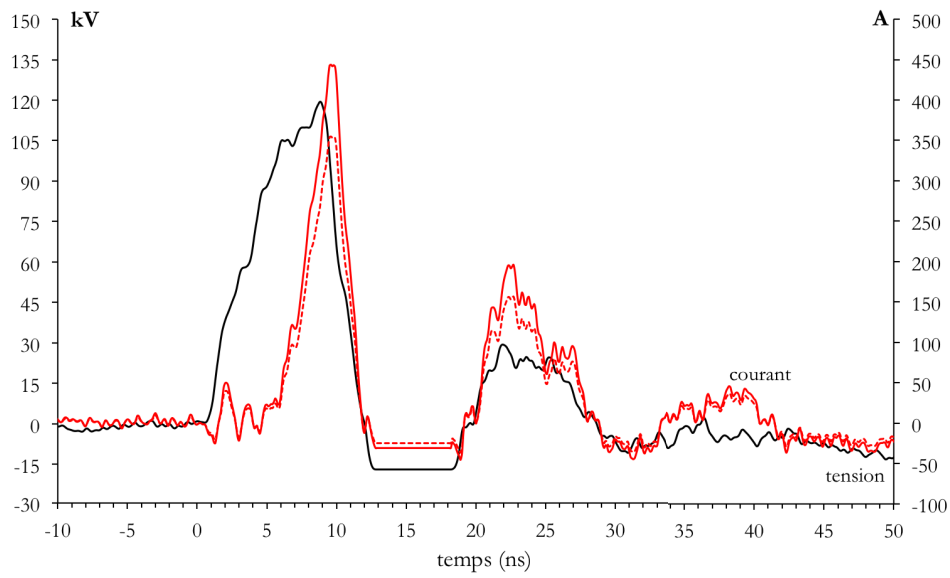


Fig. 3.1 – Signaux électriques types de tension et courant de la décharge DCNHC.

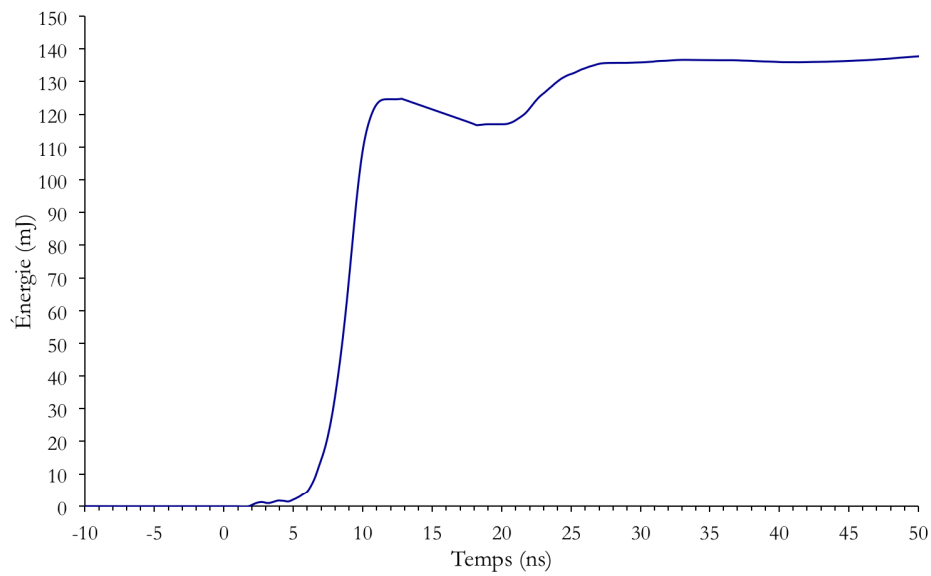


Fig. 3.2 – Signal type de l'énergie de la décharge DCNHC.

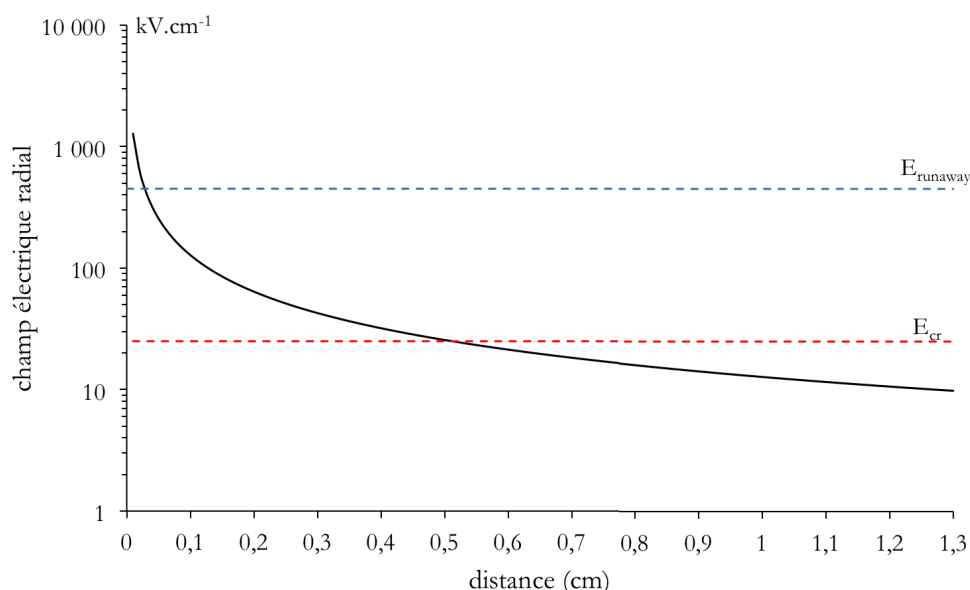


Fig. 3.3 – Champ électrique radial pour une tension de 80 kV appliquée à une anode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

au plus grand calibre de l'oscilloscope, une partie des signaux est inévitablement coupée. Par conséquent, notre choix a été de privilégier l'obtention complète des signaux de l'impulsion primaire. Cette diminution d'énergie ne correspond pas à une consommation d'énergie issue de la décharge par le générateur. La valeur réelle de l'énergie consommée sur l'ensemble de la décharge et de la post-décharge reste sous évaluée.

### 3.1.2 Le développement spatio-temporel de la décharge DCNHC

L'application de l'impulsion haute-tension à l'anode crée un champ électrique inhomogène intense au voisinage de celle-ci (Fig. 3.3) qui accélère les électrons germes et peuple les niveaux de hautes énergies de la fonction de distribution en énergie des électrons. La décharge, qui se développe radialement dans l'air pour une anode en tungstène ( $^{74}\text{W}$ ), est centrée sur l'anode. Elle présente à la fois les caractéristiques d'une décharge couronne diffuse et d'une décharge multifilamentaires et couvre une large partie du volume du réacteur (Fig. 3.4). Sur l'image de la décharge, on peut observer la présence de six disques, reliés entre eux par un cercle. Il s'agit de six ouvertures percées dans le hublot de plexiglas pour permettre l'écoulement du flux gazeux et du sillon qui a servi à leur positionnement.

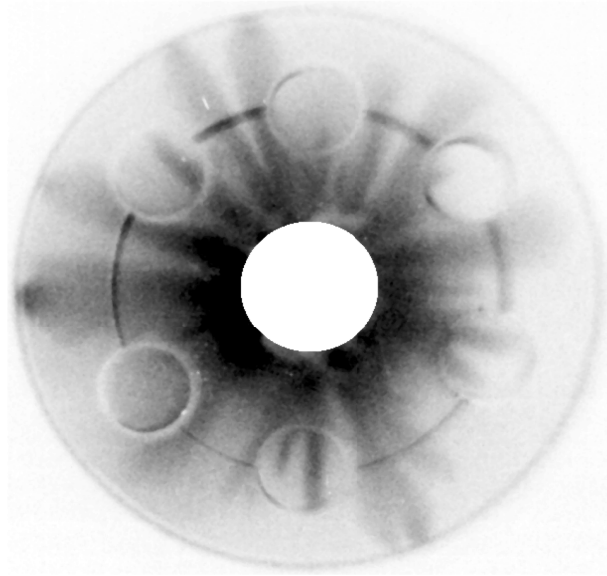


Fig. 3.4 – Décharge DCNHC pour une anode de tungstène, pour une tension de 80 kV et un temps d'ouverture de l'intensificateur de 15 ns.

Ils vont créer des artefacts sur les observations.

Pour réaliser une observation de la décharge résolue dans le temps, la durée d'ouverture de l'intensificateur de la caméra, synchronisée avec le début de l'impulsion, permet de faire varier le temps d'observation de la décharge nanoseconde par nanoseconde. En procédant ainsi, on intègre l'émission lumineuse de la décharge jusqu'au temps de fermeture de l'intensificateur. Chaque image est ensuite améliorée, par un post-traitement numérique à l'aide du logiciel Matlab®, en modifiant le contraste, redéfini dans une gamme comprise entre les valeurs minimale et maximale du signal de l'image, avec la possibilité d'appliquer une échelle de fausses couleurs. Le cercle noir (blanc sur la figure 3.4) au centre du réacteur correspond à la position du capillaire d'alignement de l'anode qui est occulté par un masquage post-traitement. Le gain de l'intensificateur est modifié en même temps que son temps d'ouverture pour optimiser l'intensité lumineuse accumulée par les capteurs CCD. La réponse de l'intensificateur est non-linéaire, donc pour deux images prises avec des gains différents, la comparaison des intensités lumineuses observées est impossible. Notre comparaison se limite donc à la structure spatiale de chaque étape du développement de la décharge DCNHC. On distingue deux phases dans le développement de la décharge :

- une première phase de 0 à 2 ns, qui correspond au front de montée de l'impulsion de tension et pendant laquelle la décharge se développe sous

la forme d'une couronne lumineuse diffuse centrée sur l'anode (Fig. 3.5 – images de la ligne supérieure et en bas à gauche). Elle se propage en direction de la cathode avec une extension radiale maximale d'environ 5 mm, qui correspond à la distance à laquelle le champ électrique radial devient inférieur à la valeur seuil du champ critique d'ionisation ( $E_{cr} = 25 \text{ kV cm}^{-1}$ ) dans l'air (Fig. 3.3). Néanmoins, ce raisonnement ne tient compte que de la composante géométrique du champ et n'intègre pas le champ de charge d'espace.

- une seconde phase de 2 à 4 ns, pendant laquelle la décharge se propage depuis la limite d'extension de la couronne diffuse vers la cathode sous la forme de multiples filaments larges et diffus, ou "plumes" de plasma (Fig. 3.5 – images de la ligne inférieure). La largeur et la position des plumes semblent aléatoires et leur recouvrement est fréquent.

Après la jonction de la décharge à la cathode (Fig. 3.5 – image en bas à droite), la structure spatiale de la décharge DCNHC ne change plus. La jonction à la cathode correspond à la brusque augmentation du courant de décharge (Fig. 3.1) jusqu'à la coupure de la décharge par la commutation de l'éclateur de purge.

La vitesse de développement moyenne de la décharge est d'environ  $3 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ , ce qui est un ordre de grandeur supérieur à la vitesse de propagation d'un streamer positif dans l'air à la pression atmosphérique ( $6 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$  pour une tension de 20 kV). Cette "accélération" du développement de la décharge semble indiquer qu'un processus autre que la photo-ionisation contrôle le développement de la décharge, et notamment la phase diffuse. Tout d'abord, le rayonnement UV responsable de la photo-ionisation a une longueur d'adsorption trop courte pour permettre une photo-ionisation en profondeur du milieu. Ensuite, si au voisinage de l'anode le champ est très supérieur au champ critique d'ionisation, il décroît très rapidement pour devenir du même ordre de grandeur. Par conséquent, il devient très rapidement trop faible pour être responsable d'une photo-ionisation intense du milieu. Une hypothèse pour expliquer la formation de la décharge est que le champ électrique très intense au voisinage de l'anode permet de créer des électrons *runaway* qui en impactant à très forte énergie [41] l'anode vont exciter les électrons des couches externes des atomes de l'anode qui se relaxent en émettant des photons  $X$ , ou émettre un rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*) sous l'influence des noyaux lourds des atomes de l'anode. Ce flux de photons  $X$  dans l'espace proche de l'anode permet un ensemencement profond du milieu en électrons germes, augmentant ainsi la probabilité d'apparition d'avalanches électroniques en aval de l'onde d'ionisation et le recouvrement de ces avalanches pendant la propagation de l'onde d'ionisation vers la cathode. Ce rayonnement n'a pu être mis en évidence en utilisant des plaques photosensibles au rayonnement  $X$  (avec une énergie de détection

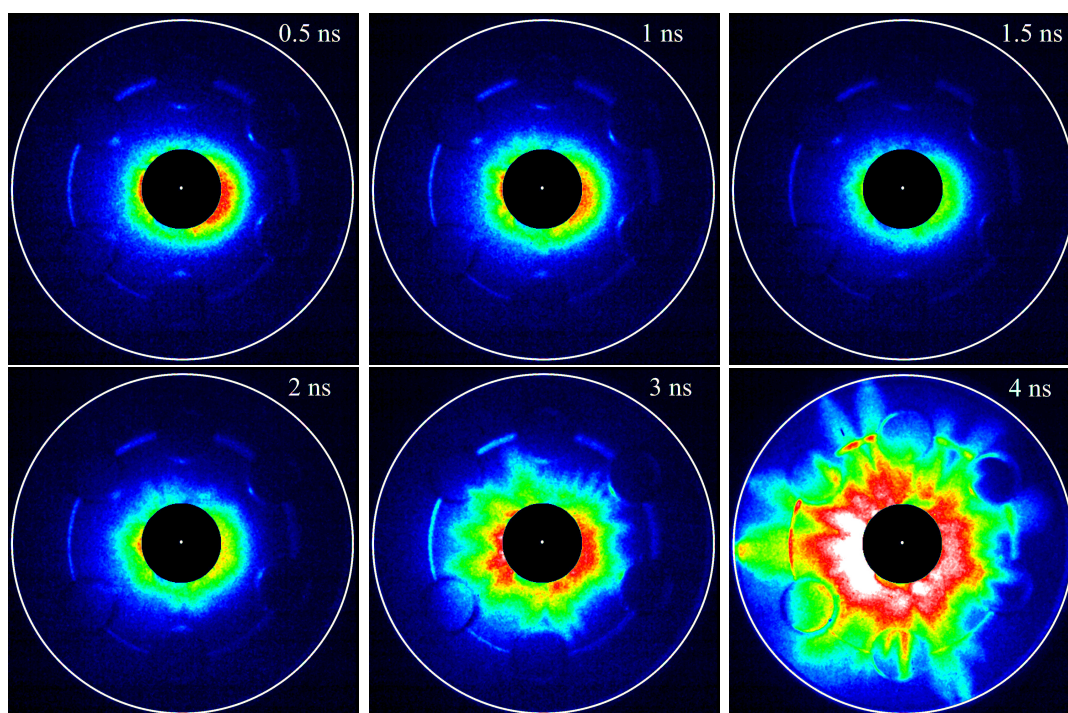


Fig. 3.5 – Développement spatio-temporel de la décharge DCNHC pour une anode en tungstène, une tension de 80 kV. Le temps d'ouverture de l'intensificateur est variable et indiqué en haut à droite de chaque image.



seuil,  $E_\gamma > 10 \text{ keV}$ ), à cause de la géométrie du réacteur. Radialement, ces photons doivent traverser au minimum 13 mm d'air puis les 7 mm d'épaisseur de la cathode en cuivre pour émerger du réacteur. Le long de l'axe du cylindre, les photons émis les plus proches de l'extrémité du réacteur doivent traverser au minimum 15 mm d'air avant d'atteindre la plaque photosensible, qui est placée le plus près possible de l'extrémité du réacteur. Les plaques photosensibles ont été exposées à plusieurs centaines de décharges (entre 600 et 1000 décharges) mais aucun signal significatif n'a pu être détecté. Cependant l'existence de ce rayonnement  $X$  a été mise en évidence auparavant pour une géométrie pointe-plan avec une anode de Rhodium ( $^{45}\text{Rh}$ ) et une impulsion de 40 kV pour un front de montée similaire [18]. La relaxation des couches externes ( $K^{\alpha 1}$ ) des atomes de l'anode provoque l'émission d'un rayonnement  $X$  avec une énergie  $E_{\gamma_X}(\text{Rh}) = 20.2 \text{ keV}$  et  $E_{\gamma_X}(\text{W}) = 59.3 \text{ keV}$  [42].

Des électrons *runaway* sont générés quand un champ électrique suffisamment intense pour que l'énergie acquise par les électrons entre chaque collision soit supérieure à celle perdue pendant ces collisions est appliqué. La variation de l'énergie de ces électrons s'écrit :

$$\frac{d\epsilon}{dx} = e E - F(\epsilon) \quad (3.4)$$

où  $\epsilon$  est l'énergie,  $x$  est une grandeur spatiale,  $E$  est le champ électrique et  $F(\epsilon)$  est la force de décélération induite par les collisions. En utilisant l'approximation de Bethe, cette force s'exprime par l'expression [43] :

$$F(\epsilon) = \frac{2 \pi e^4 Z N}{\epsilon} \ln \left( \frac{2 \epsilon}{I} \right) \quad (3.5)$$

avec  $e$  la charge élémentaire,  $Z$  la moyenne de la somme des numéros atomiques des éléments du gaz considéré,  $N$  la densité de neutres et  $I$  l'énergie moyenne perdue par collision. Dans l'air ( $Z = 14.4$  et  $I = 75 \text{ eV}$ ), cette force décélétratrice (Fig. 3.6) est maximale pour une énergie de 100 eV [43]. En utilisant l'expression (3.4) et la valeur maximale de la force décélétratrice, on peut définir le champ électrique minimal à appliquer pour qu'un électron devienne *runaway* et soit continuellement accéléré par l'expression :  $E_{\text{runaway}} = \frac{F_{\text{max}}}{e}$ . Cette condition couplée à la l'expression (3.5) permet de définir la condition sur le champ par :

$$E > \frac{4 \pi e^3 Z N}{2.72 I} \ln(2.72) \quad (3.6)$$

Dans l'air à pression atmosphérique, le champ électrique devra être supérieur à environ  $450 \text{ kV cm}^{-1}$ . Cette valeur est largement dépassée au voisinage de l'anode. Elle est atteinte à une distance de 280  $\mu\text{m}$  de l'anode (Fig. 3.3).

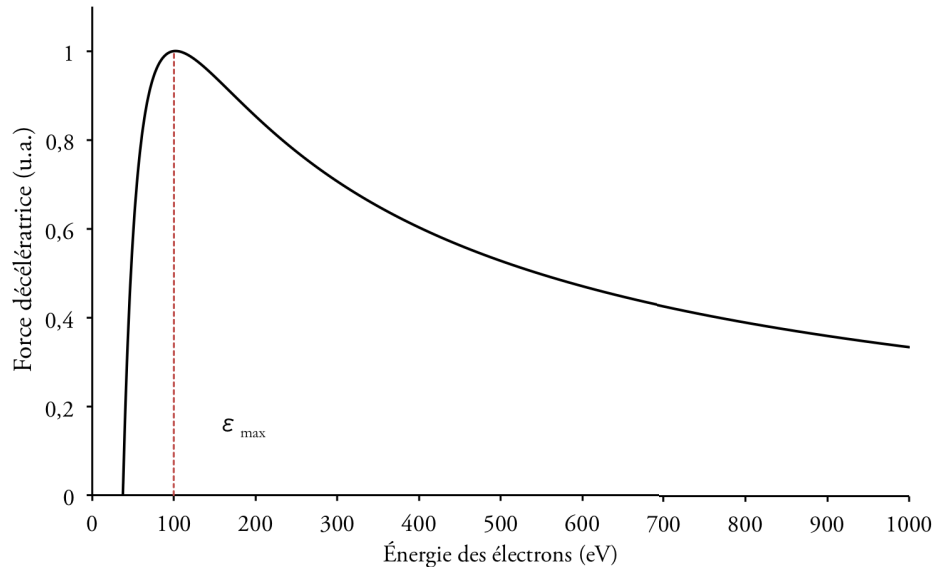


Fig. 3.6 – Force décélératrice dans l'air ( $Z = 14.4$ ) à pression atmosphérique en fonction de l'énergie des électrons.

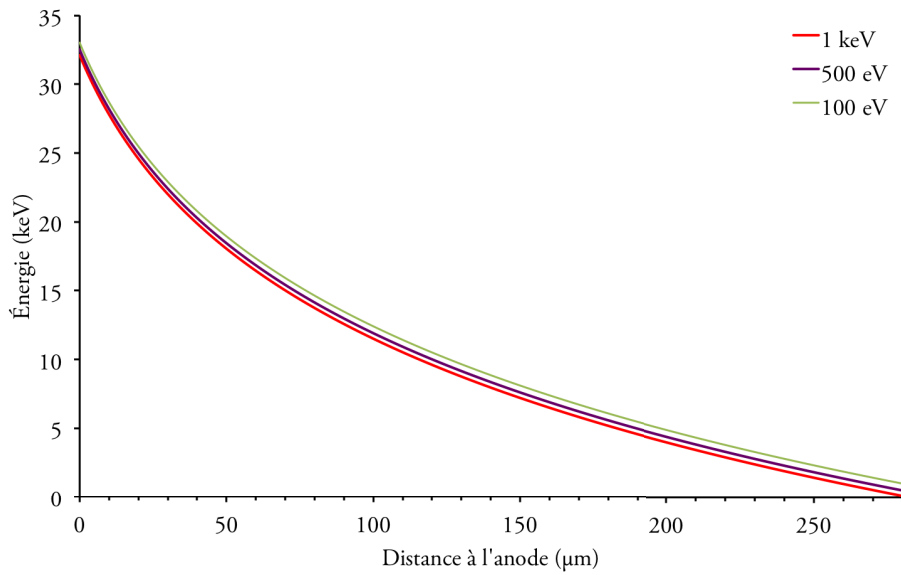


Fig. 3.7 – Variation de l'énergie cinétique d'un électron sous l'effet du champ électrique dans l'air à la pression atmosphérique dans la zone de champ électrique supérieure à  $450 \text{ kV cm}^{-1}$ .

La question est alors de savoir si les électrons acquièrent assez d'énergie pour exciter les atomes de l'anode. On considère un électron qui a une énergie supérieure à 100 eV et qui se trouve à une distance de 280  $\mu\text{m}$  de l'anode. Cet électron va alors dériver dans une région où le champ est suffisant pour qu'il soit continuellement accéléré et que les pertes d'énergie par collisions soient négligées. Dans ce cas, l'énergie cinétique acquise par l'électron quand il arrive à l'anode est représentée sur la figure 3.7 pour différentes énergies cinétiques initiales (100, 500 et 1000 eV). On remarque que les électrons atteignent une énergie de 10 keV en seulement une centaine de micromètres et ce peu importe leur énergie cinétique initiale. L'énergie cinétique croît exponentiellement jusqu'à atteindre une énergie d'une trentaine de keV à l'anode. Au regard des valeurs des niveaux d'énergie des états des atomes du tungstène (les plus hauts en énergie) émetteurs du rayonnement  $X$ , il semble que si des électrons *runaway* sont bien générés, ils acquièrent une énergie cinétique insuffisante pour exciter ces niveaux. Cependant, dans cette approche, seul le champ électrique géométrique est considéré dans le calcul de la variation de l'énergie cinétique des électrons. Il ne faut pas oublier que le champ de charge d'espace vient renforcer le champ géométrique autour de l'anode. Par conséquent, il est probable que la zone dans laquelle le champ est suffisant pour créer des électrons *runaway* soit plus étendue et que le champ qu'y règne soit plus intense. Les électrons qui atteignent l'anode auront des énergies cinétiques plus importantes et probablement suffisantes pour exciter les niveaux d'énergie des états des atomes du tungstène responsable du rayonnement  $X$ .

L'application d'une impulsion HT nanoseconde, pour une géométrie d'électrodes fil-cylindre, crée une décharge hydride entre une décharge diffuse et un *streamer*. L'extension maximale de la zone diffuse de la décharge se situe toujours à 5 mm de l'anode dans nos conditions expérimentales ( $V = 80 \text{ kV}$  et un front de  $15.5$  à  $20 \text{ kV ns}^{-1}$ ). Dans la partie suivante de ce chapitre, on va chercher à déterminer si il est possible d'augmenter cette extension, en changeant certains paramètres expérimentaux (nature de l'anode ou composition du gaz).

### 3.1.3 Influence de la nature de l'anode

Dans notre hypothèse, la création d'un flux de photon  $X$  par des électrons *runaway* dépend de la nature de l'anode. Par conséquent, en changeant la composition de l'anode, il doit être possible d'influencer le développement de la décharge. Le fil de tungstène est remplacé par un fil de cuivre ( $^{29}\text{Cu}$ ) de diamètre identique, 50  $\mu\text{m}$ . Le développement de la décharge DCNHC pour une anode en cuivre présente toujours deux phases, mais leurs durées et leurs structures sont différentes :

- la phase diffuse est visible seulement à partir de 2 ns après le début de

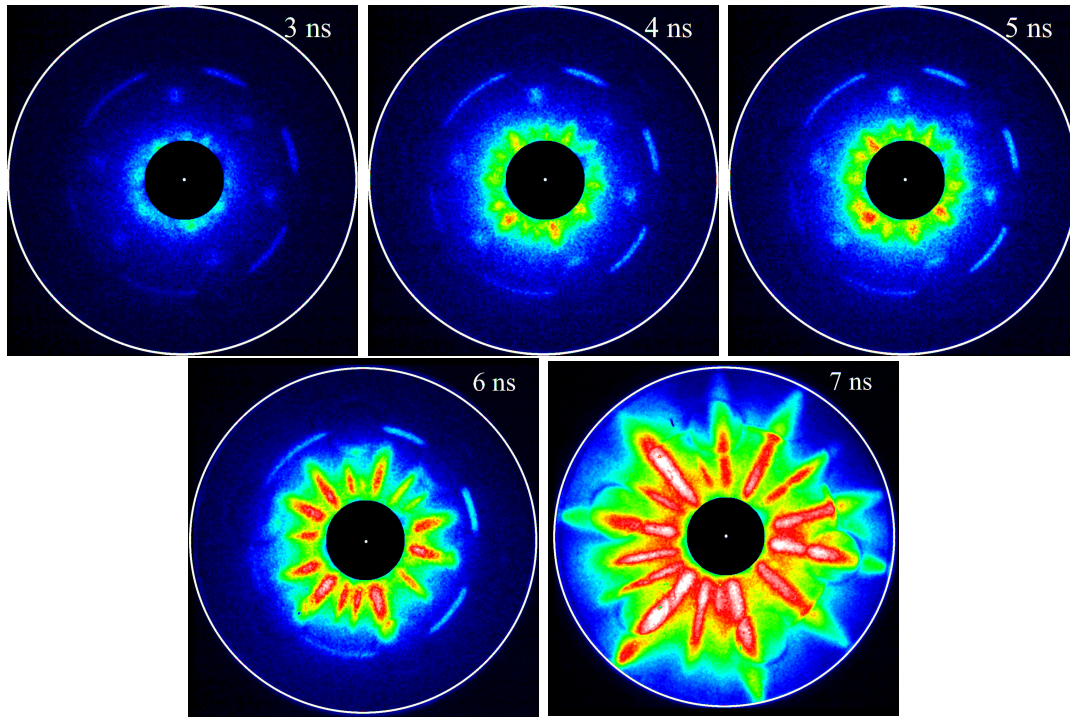


Fig. 3.8 – Développement spatio-temporel de la décharge DCNHC pour une anode en cuivre, une tension de 80 kV. Le temps d'ouverture de l'intensificateur est variable et indiqué en haut à droite de chaque image.

l'impulsion et l'extension radiale maximale de la décharge est de 3 à 3.5 mm (Fig. 3.8 – en haut à gauche), ce qui correspond à un volume de plasma environ 2 à 3 fois moins important que celui créé par la décharge DCNHC avec une anode en tungstène.

- la phase filamentaire commence environ 4 ns après le début de l'impulsion et les plumes qui se forment et se propagent vers la cathode, bien que diffuses, sont plus fines et réparties de manière plus homogène que pour l'anode de tungstène (Fig. 3.8 – en haut au milieu, en haut à droite et la ligne inférieure).

Le courant de décharge augmente brusquement avec 2 à 3 ns de retard par rapport au courant de décharge pour une anode en tungstène et sa valeur maximale est inférieure, entre 150 et 200 A. Par conséquent, l'énergie déposée dans la décharge est au maximum de 100 mJ. La vitesse de propagation moyenne est comparable à celle de la décharge pour l'anode tungstène, mais la décharge semble initiée avec un retard de 2 à 3 ns. On calcule cette vitesse entre la première image où la décharge

est visible et celle où la jonction à l'anode est réalisée. Ainsi, en changeant la nature de l'anode, on modifie la structure de la décharge DCNHC et le volume de plasma créé. Les différences concernent l'extension maximale de la partie diffuse centrée sur l'anode et la largeur des filaments diffus qui en émergent et se propagent vers la cathode (Fig. 3.8). Ces filaments deviennent bien distincts les uns des autres et répartis de manière plus homogène dans l'espace. La relaxation des couches externes excitées ( $K\alpha^1$ ) du cuivre vont émettre un flux de photons  $X$  d'énergie bien plus faible que ceux émis par le tungstène,  $E_{\gamma_X}(\text{Cu}) = 8 \text{ keV}$  [42]. Bien que les atomes de l'anode de cuivre puissent être excités par un plus grand nombre d'électrons (ceux avec une énergie comprise entre 8 et 59.3 keV), la faible énergie du rayonnement  $X$  induit, signifie une longueur d'adsorption plus courte et une pénétration moins profonde dans le milieu. L'auto-ionisation de la décharge qu'il induit est probablement plus intense mais est restreinte à une zone plus compacte de l'espace. La charge d'espace qui s'accumule autour de l'anode est plus grande, le critère de Meek est satisfait plus près de l'anode et la décharge se propage désormais comme un streamer.

### 3.1.4 Influence de la composition du mélange gazeux

La nature du gaz dans lequel la décharge se développe est aussi un paramètre important. Le coefficient de collision électronique ionisante dépend entre autres de la nature du gaz. On s'intéresse à deux types de mélange gazeux pour une électrode de tungstène : de l'azote pur et un mélange d'air synthétique sec (azote(80%)-oxygène(20%)) avec des traces de propane (750 ppm et 1500 ppm). L'impulsion utilisée pour créer la décharge dans l'azote a une amplitude moyenne d'environ 100 kV avec un front de montée moyen de  $18 \text{ kV ns}^{-1}$  pour une énergie de décharge moyenne de 135 mJ. La décharge formée (Fig. 3.9) ne présente plus la zone diffuse centrée sur l'anode de tungstène. Elle est uniquement constituée de fins filaments diffus de plasma, pouvant faire jusqu'à 1.5 mm de large, et ne couvre qu'une part limitée du volume du réacteur. De précédentes études sur des décharges similaires avaient déjà montré que dans un milieu d'azote pur, les décharges formées avaient un aspect plus "resserré" et plus filamentaire que dans l'air [44]. Les images sont obtenues en utilisant une caméra PIMAX II avec une profondeur de champs de quelques millimètres. On aperçoit plusieurs plans de décharge. La répartition homogène des filaments dans tout l'espace permet d'avoir une forte probabilité que les molécules de polluants soient traitées par le plasma. Il faut noter que, dans l'azote, le champ seuil pour générer des électrons *runaway* est aussi d'environ  $450 \text{ kV cm}^{-1}$ . Par conséquent, l'auto-ensemencement du milieu devrait être similaire à celui dans l'air.

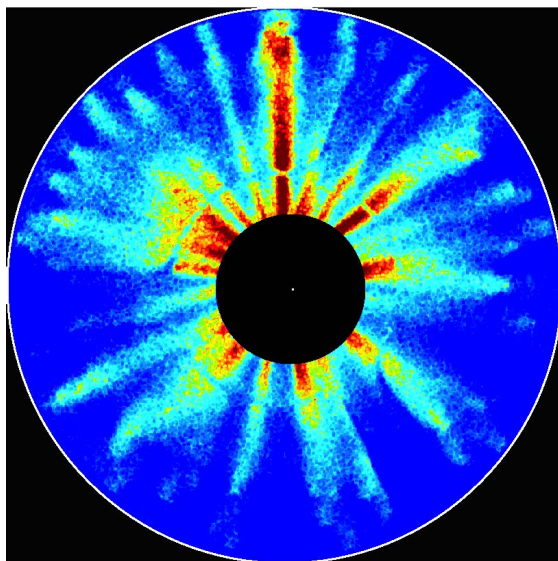


Fig. 3.9 – Décharge DCNHC dans l'azote pour une anode de tungstène et une impulsion de 100 kV et 135 mJ avec un temps d'intégration de 20 ns.

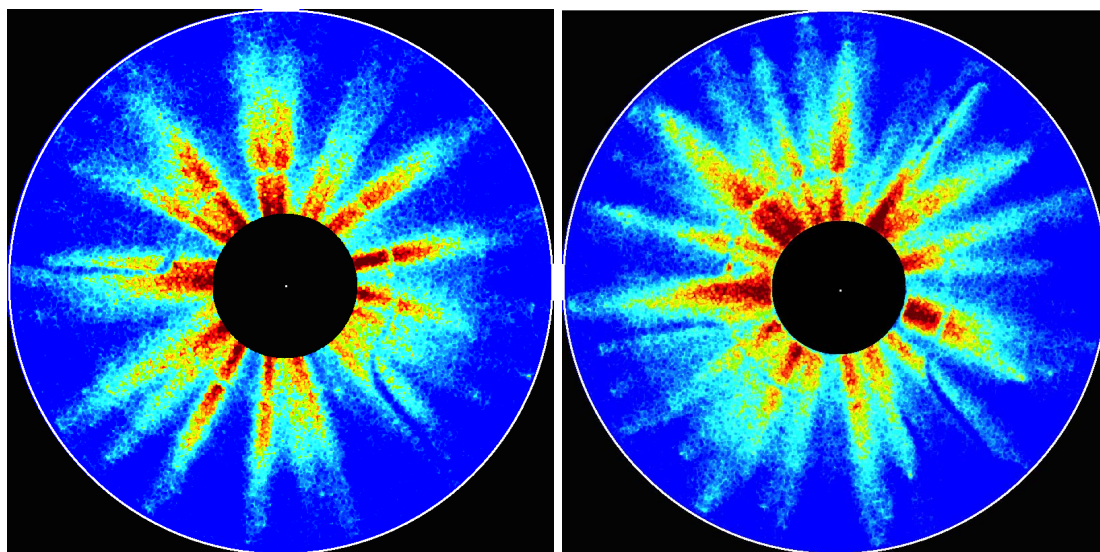


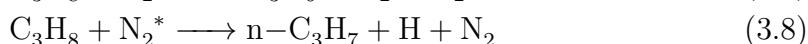
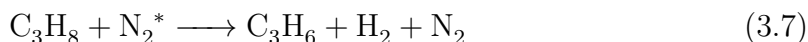
Fig. 3.10 – Décharge DCNHC dans l'air pour une anode de tungstène et une impulsion de 100 kV et 135 mJ avec un temps d'intégration de 20 ns en présence de 750 ppm (à gauche) et 1500 ppm (à droite) de propane.

La présence de propane dans le mélange azote-oxygène modifie la structure de la décharge créée. Elle est alors composée de multi-filaments diffus pouvant se recouvrir (Fig. 3.10). Bien que cette décharge soit moins volumineuse que celle créée dans l'air, les multi-filaments couvrent quand même une plus large portion de l'espace que ceux créés dans l'azote. Ce résultat est similaire à celui observé sur l'effet de la présence de propane sur une décharge diffuse en géométrie pointe-plan [45], qui avait montré que la présence de propane provoque une constriction de la décharge qui finalement devenait filamentaire.

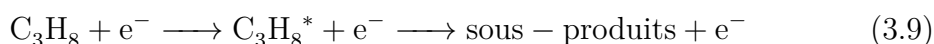
## 3.2 La décomposition du propane dans une décharge DCNHC

### 3.2.1 Décomposition par un plasma d'azote

Dans le cas d'une décharge homogène photo-déclenchée dans l'azote telle que décrite dans [32], [29], la décomposition du propane est principalement due au quenching des métastables de l'azote  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  (regroupés sous le terme  $N_2^*$ ), avec des énergies respectives de 6.17 eV et 8.4 eV, par les molécules de propane selon les réactions [29] :



On a donc production de propène (65% des réactions) et de radicaux  $n-C_3H_7$  (35% des réactions). Dans le cas de la décharge DCNHC, où la fonction de distribution en énergie des électrons est probablement différente de celle d'une décharge homogène photo-déclenchée, il faudra aussi prendre en compte la possibilité de collisions électroniques d'excitation dissociative du propane selon la réaction suivante :



L'excitation du propane concerne alors soit des états de transitions optiquement interdites, ou métastables (à partir de 3.6 eV), soit des états de transitions optiquement permises, ou radiatifs (à partir de 9.13 eV). La redistribution de l'énergie suite à la désexcitation des états métastables du propane entraîne une dissociation de la molécule [32]. Les états radiatifs du propane vont se désexciter, soit par relaxation radiative, soit par un processus dissociatif. La section efficace globale de collision de ces états radiatifs reste importante sur une large gamme d'énergie au-delà de 9.13 eV. Par conséquent, au vu du fort champ existant dans la décharge et de la figure 3.7 il est raisonnable de supposer la présence d'une population conséquente d'électrons avec des énergies supérieures ou égales à 10 eV qui vont

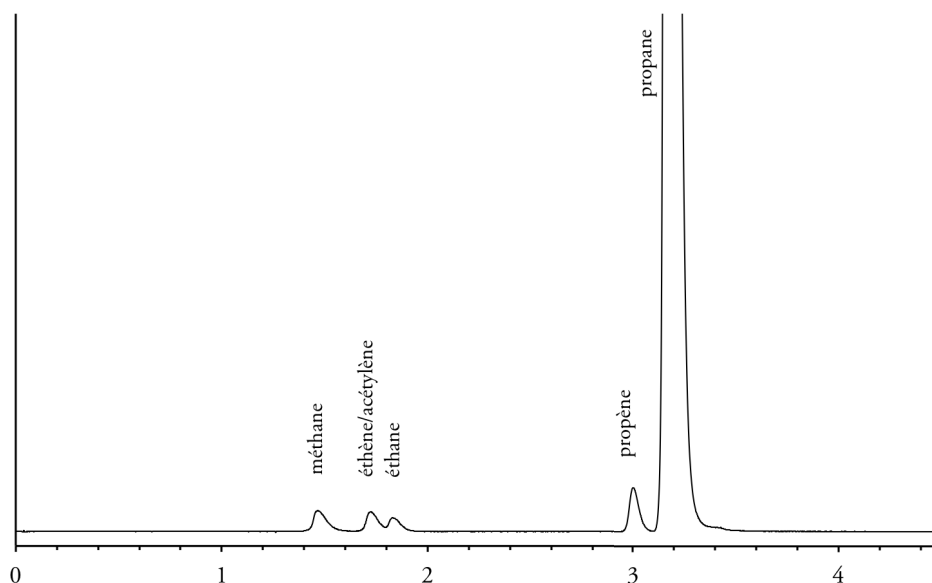


Fig. 3.11 – Chromatogramme pour une concentration initiale de 1500 ppm et une fréquence de 4 Hz.

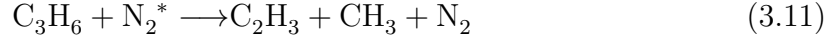
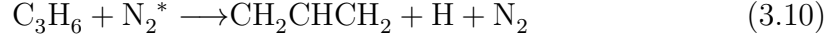
permettre l'excitation des états radiatifs du propane et sa relaxation dissociative. Cette dissociation du propane va produire différents radicaux et molécules ( $C_3H_7$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $H_2$  et  $H$ ) qui peuvent soit réagir (les radicaux), soit être à leur tour dissociés (les molécules).

Les sous-produits de la conversion du propane par la décharge DCNHC sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse. Un chromatogramme type est présenté sur la figure 3.11. On identifie dans les sous-produits la présence du propène ( $C_3H_6$ ), de l'éthane ( $C_2H_6$ ), de l'éthène ( $C_2H_4$ ), de l'acétylène ( $C_2H_2$ ) et du méthane ( $CH_4$ ). La colonne utilisée pour la séparation ne permet pas de faire la distinction entre les deux insaturés, éthène et acétylène, qui sont confondus dans un seul pic. De plus, tous les sous-produits de la conversion ne sont pas identifiés et quantifiés. Par conséquent, on considérera le pic des insaturés à deux carbones comme étant composé soit de 100% d'éthène, soit de 100% d'acétylène, la réalité se trouvant entre les deux.

La quantité de propane convertie augmente avec la concentration initiale, ainsi que la quantité de propène produit comme on peut le voir sur la figure 3.12. Cette augmentation semble suivre la même tendance avec un ralentissement à partir d'une concentration initiale supérieure à 1500 ppm. Outre le quenching des métastables de l'azote par le propane et les collisions électroniques, le propène est



aussi le produit de différentes réactions dont les réactions (R1 - R19) du tableau 3.1. Le propène aussi se décompose par quenching avec les métastables de l'azote. Les réactions dominantes sont :



Elle s'accompagne de collisions électroniques inélastiques selon une réaction similaire à (3.9), d'un processus inverse de recombinaison à partir de  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$  et des radicaux H et d'un quenching non-dissociatif  $\text{N}_2(\text{A}) + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6^* + \text{N}_2$  qui est radiatif. Cette dernière réaction compte pour 45% des réactions du propène dans le cas de la décharge UV510.

Des sous-produits finaux autres que le propène sont mesurés en post-décharge (Fig. 3.13). Ils sont les résultats d'une cinétique complexe impliquant plus d'une centaine de réactions (Tab. 3.1). Ainsi, l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) sera produit par les réactions (R12), (R13), (R20) et (R21), l'éthène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) proviendra des réactions (R10), (R11), (R14), (R21), (R22 - R38) et du quenching des métastables de l'azote par le propène ( $\text{N}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2 + \text{N}_2$ ) et l'éthane ( $\text{N}_2^* + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ ). L'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) sera produit par les réactions (R8), (R9), (R31), (R39 - R57) et par le quenching des métastables de l'azote par l'éthène ( $\text{N}_2^* + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ ). Le méthane est le sous-produit le plus abondant de la conversion du propane. Il est issu des réactions (R7), (R29), (R44) et (R58 - R60). D'autres sous-produits tels que  $\text{H}_2$  et HCN sont probablement produits mais non détectés dans notre configuration expérimentale.

Tab. 3.1 – Liste non-exhaustive des réactions se produisant en post-décharge. Les coefficients réactionnels sont donnés par la fonction d'Arrhenius  $k = AT_g^n \exp(-E/(RT_g))$ , où  $T_g$  est la température du mélange gazeux en Kelvin. Le paramètre  $A$  est donné en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  pour des collisions à deux corps. [32]

		$A$	$n$	$-\frac{E}{R}$
réactions de production du propène				
(R1)	$\text{i-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$6.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R2)	$\text{n-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$3.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R3)	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$5.20 \times 10^{-12}$	0	-2600
(R4)	$\text{CH}_2 + \text{i-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$5.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R5)	$\text{CH}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$3.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R6)	$\text{CH}_3 + \text{i-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$1.56 \times 10^{-13}$	0.68	0
(R7)	$\text{CH}_3 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$4.96 \times 10^{-13}$	0.32	0
(R8)	$\text{C}_2\text{H} + \text{i-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$6.00 \times 10^{-12}$	0.68	0
(R9)	$\text{C}_2\text{H} + \text{n-C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.00 \times 10^{-11}$	0.32	0

(R10)	$C_2H_3 + i-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_4$	$2.54 \times 10^{-10}$	0.68	0
(R11)	$C_2H_3 + n-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_4$	$2.00 \times 10^{-12}$	0.32	0
(R12)	$C_2H_5 + i-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	$3.82 \times 10^{-11}$	-0.35	0
(R13)	$C_2H_5 + n-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	$2.41 \times 10^{-12}$	0	0
(R14)	$CH_2=CHCH_2 + CH_2=CHCH_2 \longrightarrow CH_2=C=CH_2 + C_3H_6$	$1.00 \times 10^{-13}$	0	132
(R15)	$CH_2=CHCH_2 + i-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + C_3H_6$	$3.80 \times 10^{-11}$	-0.35	66
(R16)	$CH_2=CHCH_2 + n-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + C_3H_6$	$2.40 \times 10^{-12}$	0	66
(R17)	$i-C_3H_7 + i-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	$4.25 \times 10^{-12}$	0	0
(R18)	$i-C_3H_7 + n-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	$2.69 \times 10^{-14}$	-0.35	0
(R19)	$n-C_3H_7 + n-C_3H_7 \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	$2.81 \times 10^{-12}$	0	0

réactions de production de l'éthane

(R20)	$C_2H_3 + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + C_2H$	$8.00 \times 10^{-13}$	0	0
(R21)	$C_2H_5 + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	$2.40 \times 10^{-12}$	0	0

réactions de production de l'éthène

(R22)	$C_2H_5 + H \longrightarrow C_2H_4 + H_2$	$3.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R23)	$CH_4 + CH \longrightarrow C_2H_4 + H$	$5.00 \times 10^{-11}$	0	200
(R24)	$CH_3 + CH_2 \longrightarrow C_2H_4 + H$	$7.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R25)	$C_2H_5 + CH_2 \longrightarrow C_2H_4 + CH_3$	$3.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R26)	$CH_2=CHCH_2 + CH_2 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_3$	$8.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R27)	$n-C_3H_7 + CH_2 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_5$	$3.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R28)	$C_2H_5 + CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$	$1.90 \times 10^{-12}$	0	0
(R29)	$CH_2=CHCH_2 + CH_3 \longrightarrow CH_2=C=CH_2 + CH_4$	$5.00 \times 10^{-12}$	-0.32	66
(R30)	$C_2H_5 + C_2H \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_2$	$3.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R31)	$CH_2=CHCH_2 + C_2H \longrightarrow CH_2=C=CH_2 + C_2H_2$	$1.20 \times 10^{-11}$	0	0
(R32)	$C_2H_3 + H_2 \longrightarrow C_2H_4 + H$	$5.00 \times 10^{-20}$	2.63	-4300
(R33)	$C_2H_3 + CH_4 \longrightarrow C_2H_4 + CH_3$	$2.50 \times 10^{-24}$	4.02	-2750
(R34)	$C_2H_5 + C_2H_3 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_4$	$8.00 \times 10^{-13}$	0	0
(R35)	$C_2H_6 + C_2H_3 \longrightarrow C_2H_5 + C_2H_4$	$1.00 \times 10^{-21}$	3.3	-5290
(R36)	$C_2H_5 + CH_2=CHCH_2 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_4$	$4.30 \times 10^{-12}$	0	66
(R37)	$i-C_3H_7 + C_2H_5 \longrightarrow C_3H_8 + C_2H_4$	$3.06 \times 10^{-11}$	-0.35	0
(R38)	$n-C_3H_7 + C_2H_5 \longrightarrow C_3H_8 + C_2H_4$	$1.92 \times 10^{-12}$	0	0

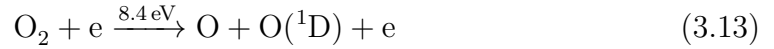
réactions de production de l'acétylène

(R39)	$C_2H + H \longrightarrow C_2H_2$	$3.00 \times 10^{-10}$	0	0
(R40)	$CH_2 + CH_2 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$	$2.00 \times 10^{-11}$	0	-400
(R41)	$CH_2 + CH_2 \longrightarrow C_2H_2 + H + H$	$1.80 \times 10^{-10}$	0	-400
(R42)	$C_2H + CH_2 \longrightarrow C_2H_2 + CH$	$3.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R43)	$C_2H_3 + CH_2 \longrightarrow C_2H_2 + CH_3$	$3.00 \times 10^{-11}$	0	0
(R44)	$C_2H_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$6.50 \times 10^{-13}$	0	0
(R45)	$C_2H + H_2 \longrightarrow C_2H_2 + H$	$1.80 \times 10^{-11}$	0	-1090
(R46)	$C_2H + CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + CH_3$	$3.00 \times 10^{-12}$	0	-250
(R47)	$C_2H + C_2H \longrightarrow C_2H_2 + C_2$	$3.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R48)	$C_2H + C_2H_3 \longrightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$1.60 \times 10^{-12}$	0	0
(R49)	$C_2H + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 + C_2H_5$	$6.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R50)	$C_2H + CH_2=CHCH_2 \longrightarrow CH_2=C=CH_2 + C_2H_2$	$1.20 \times 10^{-11}$	0	0
(R51)	$C_2H + C_3H_6 \longrightarrow CH_2=CHCH_2 + C_2H_2$	$2.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R52)	$C_2H + C_3H_6 \longrightarrow CH_3CH=CH + C_2H_2$	$2.00 \times 10^{-12}$	0	0

(R53)	$C_2H + C_3H_6 \longrightarrow CH_2=CHCCH_3 + C_2H_2$	$2.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R54)	$C_2H + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_2 + n-C_3H_7$	$6.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R55)	$C_2H + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_2 + i-C_3H_7$	$2.00 \times 10^{-12}$	0	0
(R56)	$i-C_3H_7 + C_2H_3 \longrightarrow C_3H_8 + C_2H_2$	$2.54 \times 10^{-10}$	-0.7	0
(R57)	$n-C_3H_7 + C_2H_3 \longrightarrow C_3H_8 + C_2H_2$	$2.00 \times 10^{-12}$	0	0
réactions de production du méthane				
(R58)	$CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$	$1.14 \times 10^{-20}$	2.74	-4740
(R59)	$CH_3 + C_2H_4 \longrightarrow CH_4 + C_2H_3$	$5.90 \times 10^{-12}$	0	-5600
(R60)	$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$	$2.50 \times 10^{-31}$	6.0	-3040

### 3.2.2 Effet de l'ajout d'oxygène

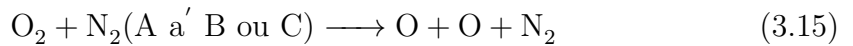
L'ajout de 20% d'oxygène dans le mélange gazeux perturbe l'équilibre réactionnel dans le plasma en permettant l'oxydation des molécules organiques notamment par l'oxygène atomique. L'oxygène atomique est produit par collisions électroniques :



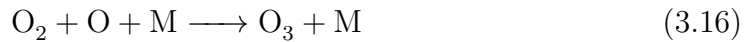
qui produisent des atomes d'oxygène dans leur état fondamental,  $O(^3P)$  (noté O), ou excité,  $O(^1D)$ , qui se relaxent par quenching par les molécules neutres, ( $M=N_2$  ou  $O_2$ ) :



ou par quenching des états excités de l'azote,  $N_2(A)$ ,  $N_2(B)$ (7.5 eV),  $N_2(C)$  et  $N_2(a')$  par l'oxygène :



La présence d'oxygène atomique est mise en évidence par l'existence d'ozone dans la post-décharge. La concentration d'ozone est mesurée en continu dans le flux de post-décharge grâce à un analyseur d'ozone. On mesure la production d'ozone pour différentes énergies de décharge (Fig. 3.14). L'ozone est produit à partir de la réaction à trois corps:



Bien qu'étant un oxydant, c'est surtout en tant que traceur de l'oxygène atomique ( $O(^1D)$  et  $O(^3P)$ ) que l'ozone est mesuré. Ainsi, en mesurant la quantité d'ozone produit par la décharge dans l'air sec, on identifie indirectement l'état d'équilibre

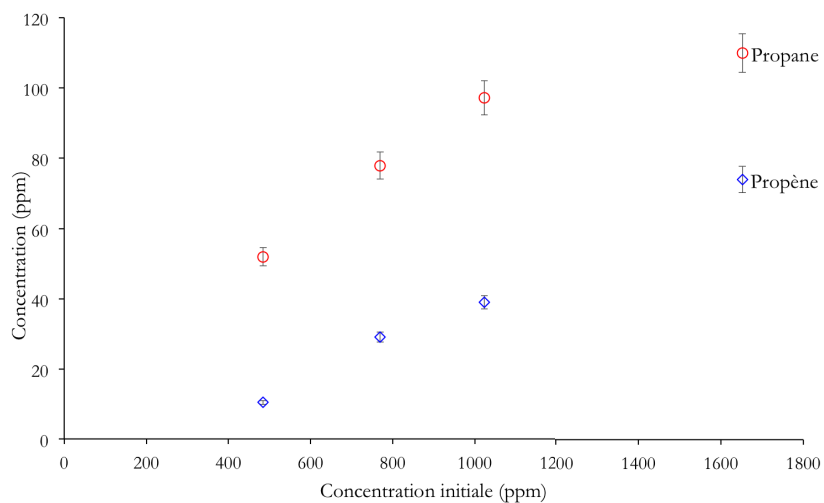


Fig. 3.12 – Concentration de propane converti et de propène produit en fonction de la concentration initiale pour 10 décharges et une énergie moyenne déposée de 130 mJ par décharge.

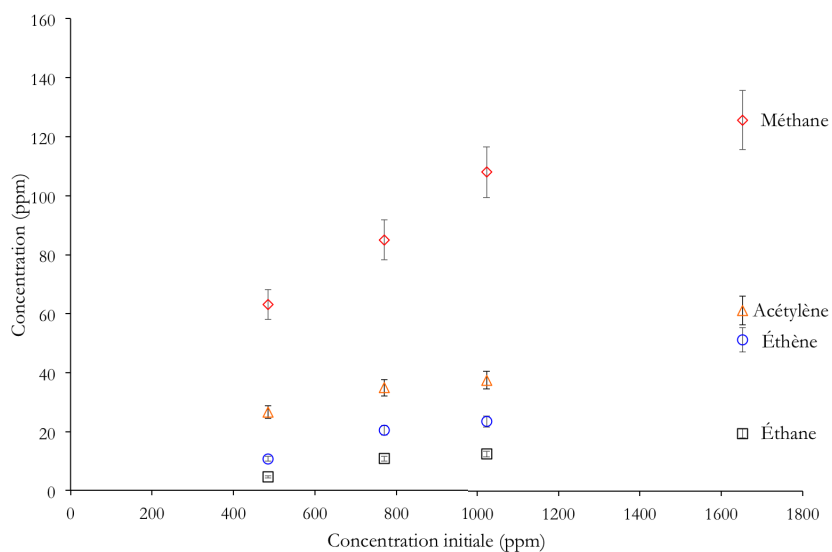


Fig. 3.13 – Concentration des sous-produits (hors propène) de la décomposition du propane en fonction de la concentration initiale pour 10 décharges et une énergie moyenne déposée de 130 mJ par décharge. Les points mesures des concentrations de l'acétylène et de l'éthène correspondent aux cas où insaturés à 2 carbones sont considérés comme étant composé soit à 100% d'acétylène, soit à 100% d'éthène.

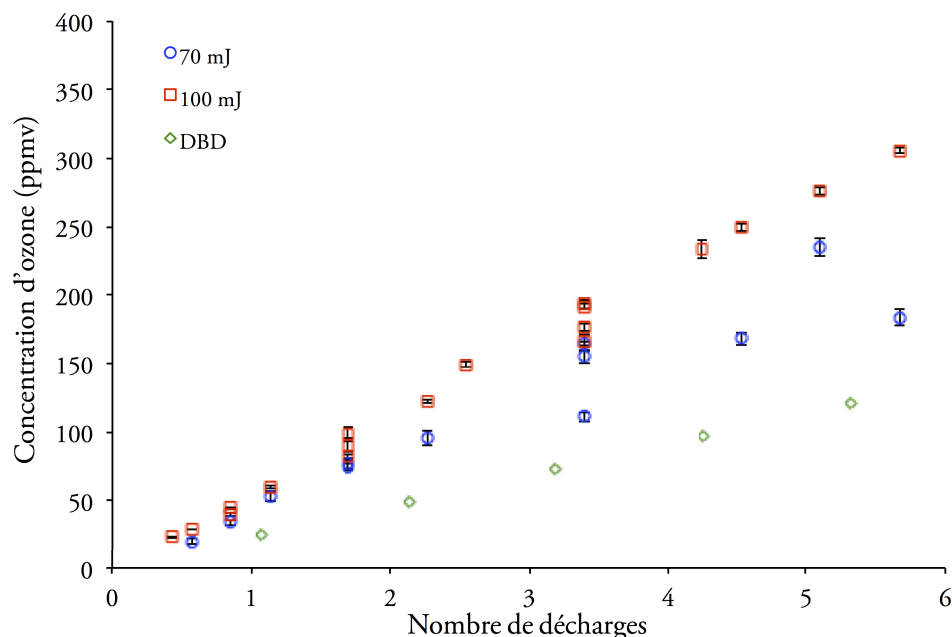
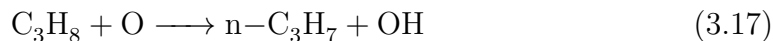


Fig. 3.14 – Production d’ozone par la décharge DCNHC et une décharge DBD de 65 mJ.

de la production nette de l’oxygène atomique. La quantité d’ozone produite augmente linéairement avec le nombre de décharges, ce qui semble indiquer qu’il n’y a pas de chauffage du gaz, sinon une saturation serait visible pour les nombres élevés de décharges. Il est pourtant probable qu’il y ait un échauffement localisé autour du fil, comme cela a été observé autour d’une pointe dans une géométrie pointe-plan [18]. La décharge produit en moyenne 53 ppm d’ozone pour une énergie déposée de 100 mJ, soit une efficacité énergétique de  $4.71 \times 10^{-1} \text{ meV moléculaires}^{-1}$ . En compare cette valeur à celle d’une DBD filamenteuse d’une énergie de 65 mJ [46], on remarque que la production moyenne d’ozone est de 23 ppm par décharge soit une efficacité énergétique de  $7.05 \times 10^{-1} \text{ meV moléculaires}^{-1}$  soit une augmentation de 1.5 de la consommation énergétique pour produire une molécule d’ozone par rapport à la décharge DCNHC. Ainsi la DCNHC semble être plus efficace pour produire des espèces oxydantes, notamment de l’oxygène atomique.

Cet oxygène atomique réagit avec le propane, quand il est présent à l’état de traces, et l’oxyde selon les réactions :



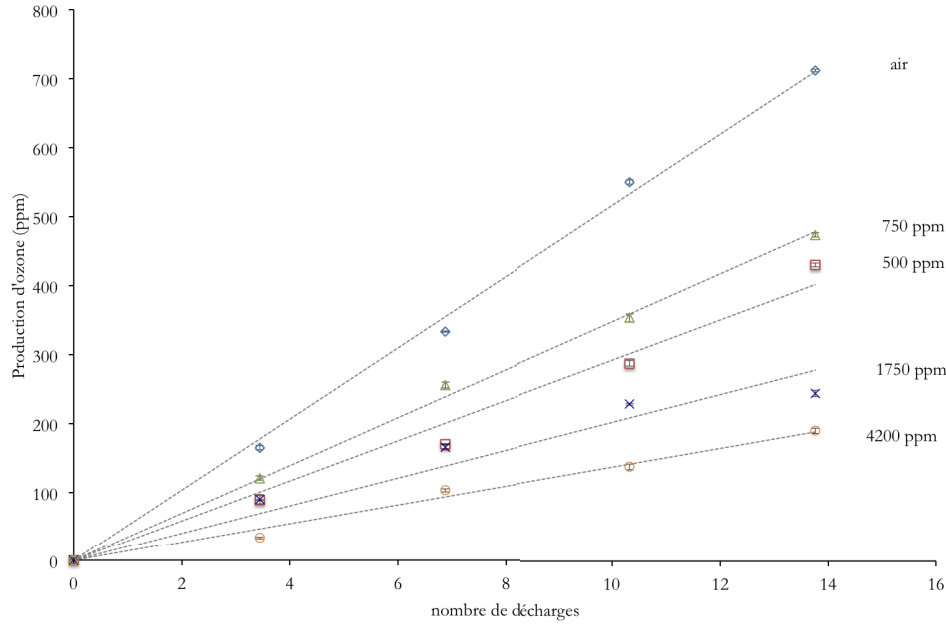
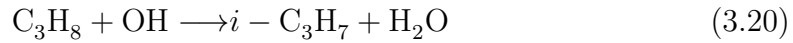
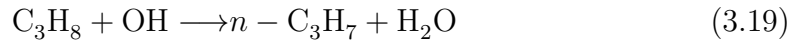


Fig. 3.15 – Concentration d’ozone produit par la décharge pour différentes concentrations initiales de propane et une énergie moyenne déposée d’environ 130 mJ.

qui produisent des radicaux hydroxydes, OH, qui vont aussi participer à l’oxydation du propane :



L’existence des réactions d’oxydation est indirectement mise en évidence par la diminution progressive de la concentration d’ozone produit par la décharge suite à l’augmentation de la concentration initiale de propane (Fig. 3.15). En effet, on remarque qu’en présence de propane la production moyenne d’oxygène par décharge diminue de 50 ppm dans l’air sec à 26 ppm pour une concentration initiale de 1100 ppm de propane, pour enfin atteindre 13 ppm pour une concentration initiale de 4200 ppm de propane, pour une énergie déposée de 130 mJ. La diminution de la production nette d’ozone signifie que la concentration disponible pour la réaction (3.16) d’un des réactifs a diminué. Le réactif limitant, en terme de quantité, est l’oxygène atomique. Moins d’oxygène atomique est disponible pour créer de l’ozone parce qu’il est en partie consommé par l’oxydation du propane, (réactions (3.13) et (3.14)) et par la production de radicaux hydroxydes par l’équation à trois corps :  $\text{O} + \text{H} + \text{N} \longrightarrow \text{OH} + \text{N}_2$ . Une seconde preuve de l’oxydation du propane est visible sur le chromatogramme de la figure 3.16, où on note la présence

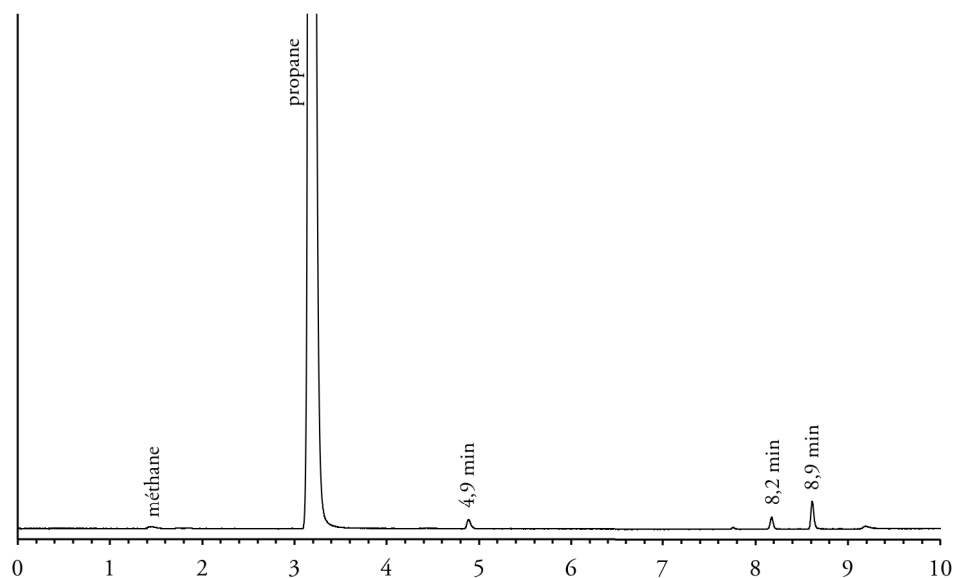


Fig. 3.16 – Chromatogramme de la décomposition de 1500 ppm de propane par un plasma d'azote(80%)-oxygène(20%).

de pics avec des temps de rétention supérieurs à celui du propane ( $\simeq 3.15$  min), qui sont caractéristiques de la présence de chaînes carbonées oxydées, plus lourdes. La comparaison de la conversion du propane par la DCNHC dans l'air sec et dans l'azote (Fig. 3.17), montre une légère amélioration de la conversion à basse concentration initiale de propane ( $< 500$  ppm) par la présence d'oxygène dans le milieu. La mesure à 1000 ppm dans l'azote est une erreur de mesure dont on ne tiendra pas compte pour notre comparaison.

### 3.2.3 Comparaison de l'efficacité de la DCNHC avec d'autres décharges non-thermiques

Les résultats de la décomposition du propane par la décharge DCNHC dans l'azote sont comparés à ceux obtenus pour deux autres types de décharges non-thermiques différentes étudiées au laboratoire :

- Une DBD multi-filamentaire, de 65 mJ d'énergie déposée par impulsion, créée dans un réacteur cylindrique coaxial de  $22\text{ cm}^3$  et pouvant fonctionner en fréquence (1 à 50 Hz) [47]. Un débit de  $1\text{ L min}^{-1}$  circule dans le réacteur de décharges.
- Une décharge homogène pré-ionisée, UV510, décrite dans [32], [29]. Il s'agit d'une décharge photo-déclenchée mono-impulsionnelle de 4.6 J pour un vol-

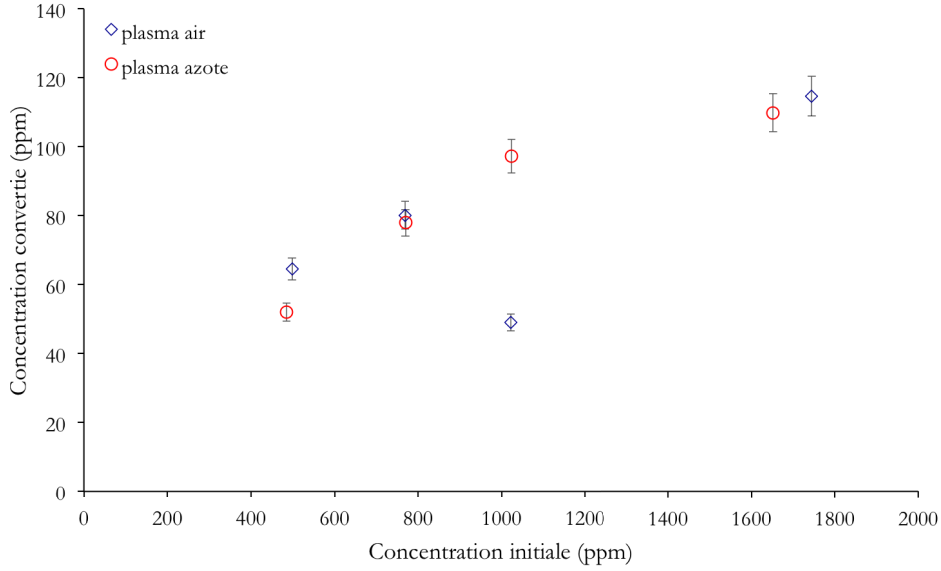


Fig. 3.17 – Comparaison du propane converti pour un plasma d’azote et d’un mélange azote(80%)-oxygène(20%) et une énergie de décharge de 130 mJ

ume de décharge homogène de 50 cm<sup>3</sup>. La pression dans le réacteur est réglable. Dans le cadre de ces études, elle est fixée à 460 mbar.

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus pour des décharges aussi différentes en termes de structures et de paramètres, on utilise deux grandeurs spécifiques :

- la première est l’énergie spécifique injectée (SIE) qui permet de s’affranchir des différences d’énergie déposée dans les décharges,  $E_D$ , de débits de gaz,  $D_{GAZ}$  et de fréquences de répétition  $\nu$ . La SIE, qui s’exprime en J L<sup>-1</sup>, est définie par :

$$SIE = \frac{E_D \times \nu}{D_{GAZ}} \quad (3.21)$$

Pour une décharge mono-impulsionnelle telle que celle du réacteur UV510, l’énergie spécifique injectée correspond alors à l’énergie déposée dans le volume de décharge,  $SIE = \frac{E_D}{V_{réacteur}}$ , soit une SIE de 92 J L<sup>-1</sup> par impulsion.

- La seconde est l’efficacité énergétique de conversion, qui correspond au nombre de molécules converties par électron-volt dépensé. Cette grandeur permet de s’affranchir des différences dues aux différences de pression et/ou de température entre les décharges. Elle est définie par :  $\frac{(\text{ppm}) \times N}{E_D (\text{eV})}$ , avec  $N$  la densité en neutre du milieu et s’exprime en molécules eV<sup>-1</sup>.



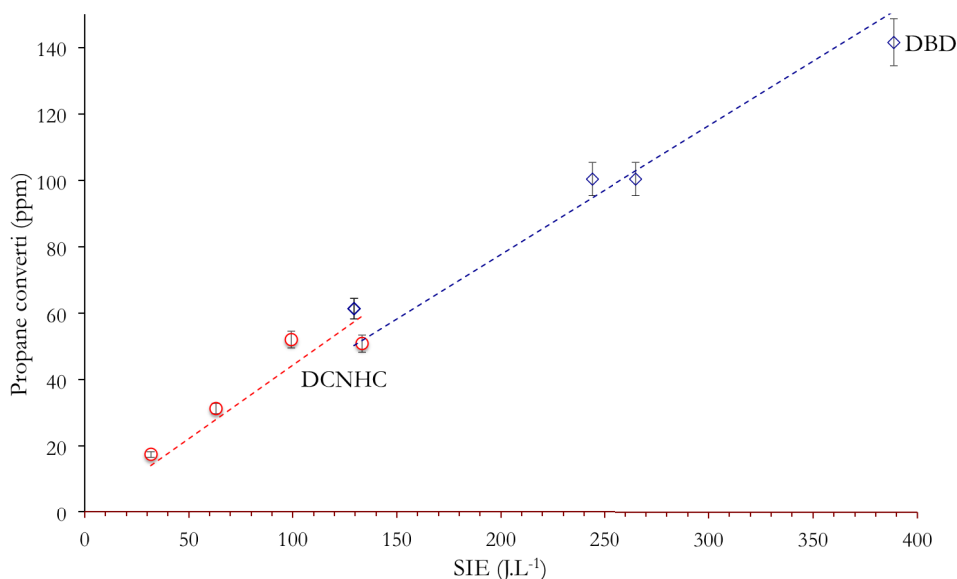


Fig. 3.18 – Comparaison de l'efficacité de conversion du propane entre les décharges DCNHC et DBD[47].

Quand on compare la conversion de la DCNHC avec celle de la DBD pour une concentration initiale de 500 ppm de propane en fonction de la SIE (Fig. 3.18), on remarque qu'aux erreurs expérimentales près les deux décharges suivent la même tendance linéaire avec peut-être une conversion légèrement plus importante pour la DCNHC. Par contre, quand on compare l'efficacité énergétique de conversion (Fig. 3.19), ce qui permet entre autre de tenir compte de la différence de volume entre les deux réacteurs, on remarque alors que la DCNHC a une efficacité énergétique de conversion environ deux fois plus importante que la DBD pour des valeurs de SIE faibles. De manière générale, la DCNHC semble avoir une efficacité énergétique de conversion meilleure que la DBD.

La comparaison des résultats de la conversion du propane par la décharge UV510 à ceux obtenus avec la DCNHC pour une accumulation de 10 décharges, soit un dépôt énergétique de  $1.3 \text{ J}$  pour une énergie spécifique de  $97 \text{ J L}^{-1}$  montre que la décharge homogène UV510 semble 2 à 2.5 fois plus efficace pour convertir le propane (Fig. 3.20). Cependant, il faut noter que pour obtenir des valeurs de SIE comparables, il est nécessaire de déposer 3.5 fois moins d'énergie dans la DCNHC, pour une pression dans l'enceinte environ deux fois plus importante. C'est pour cela qu'on compare aussi l'efficacité énergétique de conversion des deux décharges (Fig. 3.21). Dans ce cas, la DCNHC a une efficacité énergétique de conversion qui varie linéairement en fonction de la densité initiale de propane. En moyenne

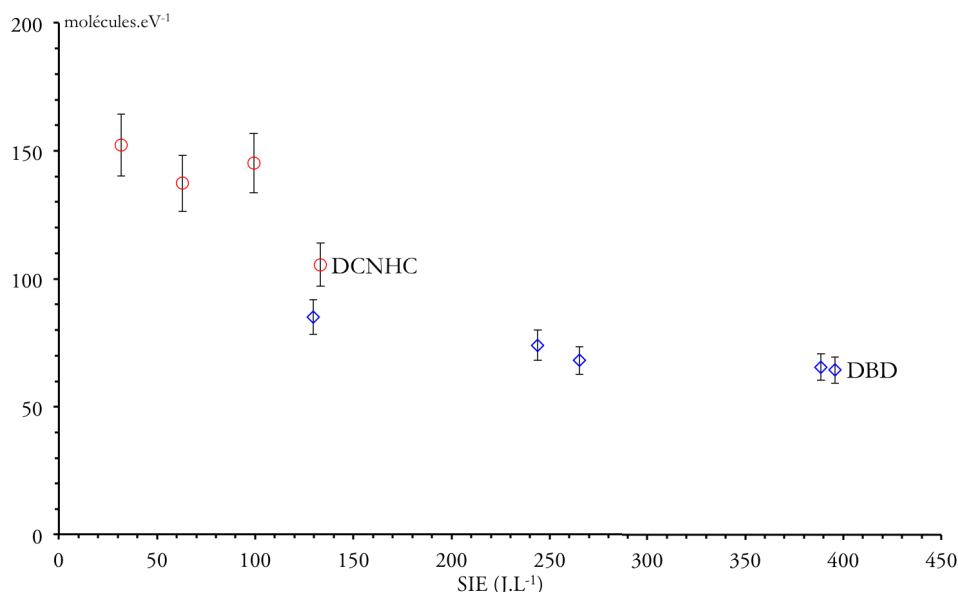


Fig. 3.19 – Comparaison de l'efficacité énergétique de conversion du propane entre les décharges DCNHC et DBD[47].

elle est 2.1 fois plus importante que celle de la décharge UV510 quelle que soit la densité initiale de propane (Fig. 3.21). Cependant, l'efficacité énergétique de conversion, bien que linéaire, voit son accroissement devenir plus lent et tendre vers un plateau, pour les densités initiales supérieures à  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  quel que soit le type de décharge considéré.

L'ajout de 20% d'oxygène dans le mélange permet une augmentation de la décomposition du propane [29] par la décharge UV510 et pour une concentration initiale de 5000 ppm on obtient un taux de conversion de 12,5% pour une SIE de  $92 \text{ J L}^{-1}$  contre un taux de conversion de 6,6% pour une SIE de  $132 \text{ J L}^{-1}$  et une concentration initiale de 4200 ppm pour la décharge DCNHC. Cependant, l'efficacité énergétique de conversion donne une valeur de  $575 \text{ molécules eV}^{-1}$  pour la DCHNC contre  $490 \text{ molécules eV}^{-1}$  dans l'azote pur, en extrapolant pour la concentration initiale de 4200 ppm à partir des données expérimentales, et  $247 \text{ molécules eV}^{-1}$  pour la décharge UV510. De plus, si on compare la concentration d'ozone produit par les deux types de décharges (Fig. 3.14), on note que la décharge DCNHC produit en moyenne  $540 \text{ ppm J}^{-1}$  d'ozone contre  $430 \text{ ppm J}^{-1}$  pour la décharge UV510. Ce résultat semble indiquer une production plus importante d'oxygène moléculaire par la décharge DCNHC. Cependant, à cause des différences importantes entre les deux décharges, notamment sur la valeur du champ réduit local, les densités d'oxygène atomique et de métastables d'azote sont probablement très

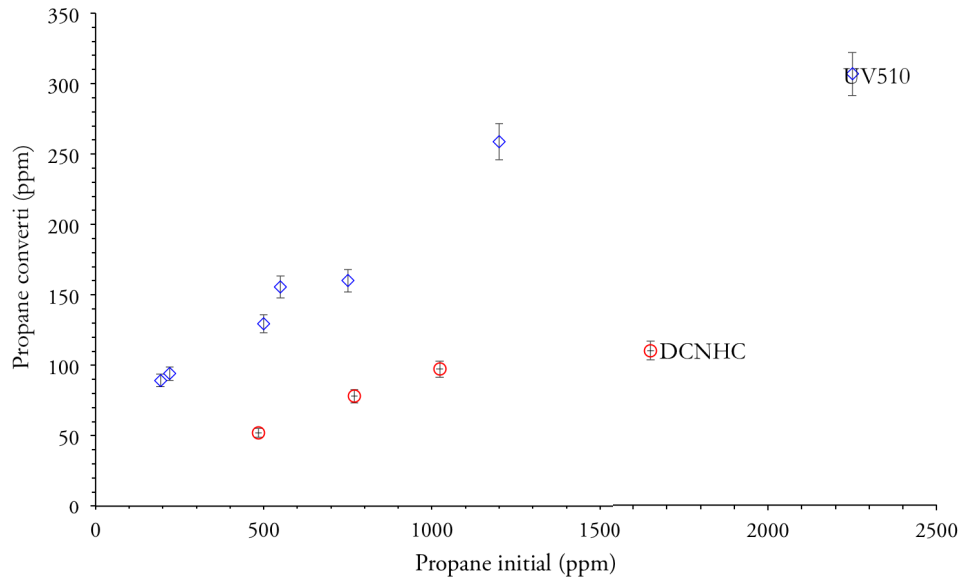


Fig. 3.20 – Comparaison de l'efficacité de conversion du propane entre 10 décharges DCNHC de  $97 \text{ J L}^{-1}$  successives et une décharge UV510 [32].

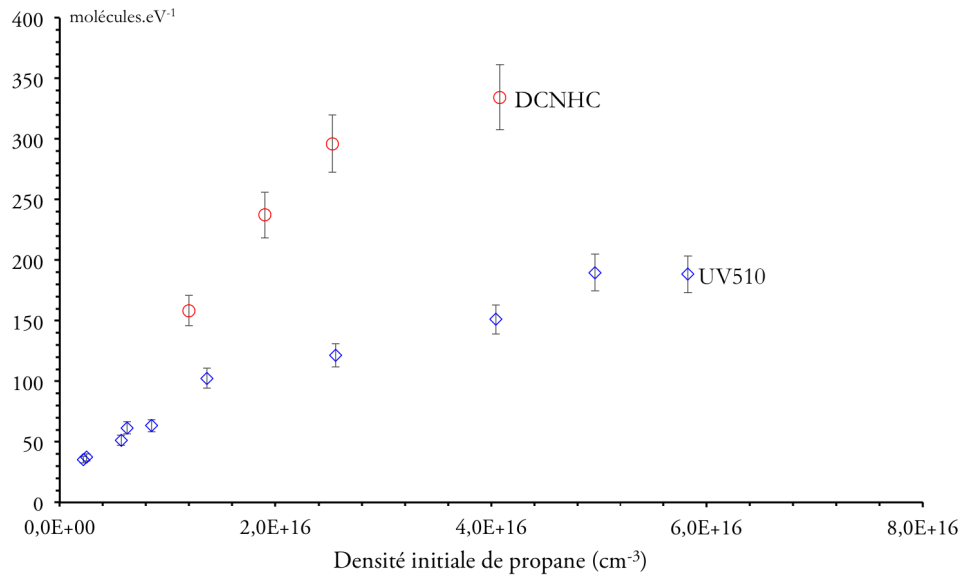


Fig. 3.21 – Comparaison de l'efficacité énergétique de conversion du propane entre 10 décharges DCNHC de  $97 \text{ J L}^{-1}$  successives et une décharge UV510 [32].

différentes.

### 3.3 Conclusions

L'utilisation d'une impulsion haute-tension nanoseconde en géométrie fil-cylindre n'a pas permis de créer une décharge diffuse dans l'air sur l'ensemble du volume du réacteur, mais seulement sur une partie de celui-ci et autour de l'anode. Dans le but de maximiser l'extension de ce volume, différents matériaux ont été utilisés pour l'anode. Le volume diffus le plus important a été obtenu avec le matériau ayant le numéro atomique le plus grand. Dans l'hypothèse d'un ensemencement du milieu par un rayonnement  $X$  issu de l'excitation des couches externes des atomes de l'anode, plus l'atome est lourd et plus le rayonnement  $X$  émis est énergétique et donc pénétrant. Cela semble correspondre à nos observations. Le champ intense dans le milieu est a priori suffisant pour accélérer les électrons aux énergies cinétiques nécessaires pour une telle excitation. Il serait intéressant de mettre en évidence la présence de ce rayonnement  $X$  et de mesurer son énergie pour en connaître l'origine. Les mesures effectuées dans le but d'étudier l'efficacité de conversion du propane par la DCNHC, dans différents mélanges gazeux et pour différentes concentrations initiales, ont ensuite révélé que dans l'azote pur, la décharge a une forme uniquement filamentaire. Cette observation est en accord avec celles observées dans d'autres décharges non-thermiques sur l'effet de constriction de l'azote sur leur développement. Les mêmes observations ont été faites quand des traces de propane sont ajoutées dans l'air sec, la décharge devient filamentaire. Ce résultat corrobore ceux obtenus sur les effets de la présence du propane sur une décharge diffuse en pointe-plan.

Les résultats de la conversion du propane dans l'azote montrent qu'elle produit principalement du méthane, du propène, de l'éthane et un mélange d'éthène et d'acétylène. L'ajout de 20% d'oxygène moléculaire permet de produire de l'oxygène atomique qui va permettre l'oxydation du propane et de ses sous-produits. Cette oxydation est détectée indirectement en mesurant les variations de la concentration d'ozone en post-décharge en fonction de la concentration initiale de propane. L'efficacité de la conversion du propane est légèrement améliorée par la présence d'oxygène moléculaire pour les basses concentrations initiales ( $< 500$  ppm) de propane. Quand on compare ces résultats à ceux obtenus avec d'autres types de décharges non-thermiques (homogène pré-ionisée et multi-filamentaire) il apparaît que la DCNHC a une efficacité énergétique de conversion meilleure que les deux autres décharges, notamment pour le traitement de faibles concentrations de propane et pour des énergies spécifiques faibles. L'effet de l'oxygène reste à explorer même si sa présence semble améliorer la conversion d'environ 20%. Le

chapitre suivant est consacré à la présentation du modèle statistique développé pour étudier le processus de fragmentation des molécules, ainsi que les paramètres physiques des molécules nécessaires pour le faire fonctionner et les méthodes utilisées pour les obtenir.

## Chapitre 4

---

### Approche statistique de la fragmentation de molécules organiques hétéroatomiques : le modèle microcanonique

---

Le plus souvent, quand on souhaite représenter numériquement la fragmentation d'un polluant par un plasma non-thermique, on modélise le plasma à l'aide des équations de Boltzmann. Leur résolution permet d'obtenir la fonction de distribution en énergie des électrons (f.d.e.e.). À l'aide de la f.d.e.e et des sections efficaces de collisions électroniques pour les différents constituants du plasma (molécules gazeuses neutres), on détermine les concentrations en espèces réactives primaires dans le plasma non-thermique (voir la section 1.3). Un modèle cinétique 0D, comprenant jusqu'à plusieurs centaines de réactions, calcule ensuite l'évolution de la concentration des différentes espèces dans le mélange gazeux en utilisant des constantes réactionnelles, estimées ou issues de la littérature. Certaines des constantes de réactions sont ajustées pour faire varier l'importance des réactions les unes par rapport aux autres et obtenir des concentrations finales en accord avec celles mesurées expérimentalement. Dans le cas de plasmas non-thermiques non-homogènes (décharges couronnes, filamentaires), la f.d.e.e n'est pas identique en tous points de l'espace. Par conséquent, la réactivité chimique, qui résulte des collisions électroniques, est compliquée à modéliser. Pour s'affranchir de cette complexité, il faut pouvoir prédire les probabilités d'occurrences des réactions de dissociation (fragmentations) selon l'énergie d'excitation (l'énergie déposée par collision avec des électrons ou des métastables) et sur une large gamme d'énergie d'excitation (plusieurs dizaines ou centaines d'électron-volts). Un tel modèle, couplé avec un modèle cinétique chimique 0D, doit permettre d'obtenir la composition finale d'un mélange gazeux au temps infini en fonction de l'énergie d'excitation.

En comparant ces prédictions avec des mesures expérimentales obtenues à l'aide de plasmas non-thermiques, on retrouve des informations sur les énergies dans le plasma, ou inversement en connaissant seulement la gamme d'énergie utilisée, on obtient la composition finale des sous-produits.

Cette approche prédictive est développée dans ce chapitre. Un modèle permet d'obtenir les résultats du processus de fragmentation, notamment les sous-produits (ou fragments) créés et leurs proportions, pour une énergie d'excitation donnée. Ces prédictions dépendent seulement des propriétés physiques de la molécule initiale (parent) et de ses fragments. On calcule la probabilité d'occurrence de toutes les voies possibles de fragmentation, pour tous les isomères de ces fragments, pour une énergie donnée. Ce modèle microcanonique est développé à partir d'un modèle physique décrivant la fragmentation d'agrégats de carbones neutres homogènes [48, 49], [50] et hétérogènes [50]. Ce modèle est lui-même dérivé du modèle de fragmentation de noyaux MMC (Microcanonical Metropolis Monte-Carlo) [51], [52].

La principale différence entre la fragmentation d'agrégats et celle de molécules tient à la nature des fragments. La fragmentation d'une molécule équivaut à la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes. Deux fragments de même masse (même nombre d'atomes de chaque type) ne sont plus forcément équivalents. Par exemple,  $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$  n'est pas la même molécule que  $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$ , on parle alors de molécules isomères. Il est nécessaire de tenir compte de la structure des fragments, de leur géométrie, de leur énergie fondamentale, de leurs fréquences vibrationnelles, de leurs moments d'inertie principaux, etc. , qu'on obtient grâce à des calculs ab-initio réalisés à l'aide du logiciel de chimie quantique GAUSSIAN09®.

## 4.1 Principe du modèle microcanonique

Le système, formé par les atomes constituant la molécule initiale, est isolé après le dépôt d'une énergie initiale  $E$ , c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'échange d'énergie avec l'extérieur. Cependant, le principe d'incertitude quantique d'Heisenberg impose que cette énergie  $E$  ne peut être connue qu'à  $\delta E$  près ( $\delta E \ll E$ ). Le système peut donc se trouver dans n'importe quel micro-état d'énergie  $E_0$  vérifiant :

$$E \leq E_0 \leq E + \delta E \quad (4.1)$$

Ces micro-états définissent un ensemble statistique. Les  $\Omega$  micro-états sont à l'équilibre statistique et sont équiprobables, de probabilité  $\frac{1}{\Omega}$ , ce qui signifie que cet ensemble de micro-états forme un ensemble microcanonique.

Cet ensemble microcanonique est à l'équilibre thermodynamique et chaque micro-état  $X$  correspond à une conformation de l'espace des phases. Un micro-état  $X$  est caractérisé par :

$$X = \left\{ N_f, \left[ \{n_1, \dots, n_N\}_j, S_{e_j}, O_{e_j}, G_j, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j, \phi_j, \mathbf{L}_j, E_{v_j}^* \right]_{j=1}^{N_f} \right\} \quad (4.2)$$

où  $N_f$  est le nombre de fragments qui composent le micro-état  $X$ . Pour chaque fragment  $j$ ,  $\{n_1, \dots, n_N\}_j$  sont les nombres d'atomes du type  $t$ , ( $t = 1, \dots, N$ ), qui le composent,  $S_e$  est sa multiplicité de spin,  $O_e$  est sa multiplicité orbitale,  $G$  est sa géométrie (atome seul, molécule linéaire, non-linéaire),  $\mathbf{r}$  est sa position,  $\mathbf{p}$  est sa quantité de mouvement,  $\phi$  est son angle de rotation (orientation dans l'espace),  $\mathbf{L}$  est son moment angulaire et  $E_v^*$  est son énergie d'excitation vibrationnelle. Chaque micro-état  $X$  doit de plus satisfaire les lois de conservation :

- de la nature des atomes,  $\mathbf{N}_0 = \sum^{N_b} (n_{1j}, \dots, n_{Nj})$ , où  $n_{tj}$  est le nombre d'atomes  $t$  dans le fragment  $j$ ,
- de la quantité de mouvement totale,  $\mathbf{P}_0 = \sum^{N_f} \mathbf{p}_j$ ,
- du moment angulaire total,  $\mathbf{L}_0 = \sum^{N_f} \mathbf{L}_j$ , et
- de l'énergie totale  $E_0$ , qui comprend deux composantes, une première égale à l'énergie fondamentale de la molécule initiale non-fragmentée,  $E_{gs}$ , et la seconde égale à l'énergie d'excitation totale,  $E^*$  :

$$E_0 = E_{gs} + E^*$$

Cette énergie d'excitation se répartie entre les fragments sous la forme :

$$E^* = E_D + E_v^* + K_t + K_r \quad (4.3)$$

- $E_D$  est l'énergie de dissociation de la partition qui est donnée par :

$$E_D = \left( \sum_{j=1}^{N_f} E_{gs_j} \right) - E_{gs} \quad (4.4)$$

avec  $E_{gs_j}$  l'énergie du niveau fondamental du fragment  $j$ .

- $E_v^*$  est l'énergie d'excitation vibrationnelle totale des fragments, qui est donnée par :

$$E_v^* = \sum_{j=1}^{N_f} E_{v_j}^* \quad (4.5)$$



- $K_t$  est l'énergie cinétique totale de translation qui est donnée par :

$$K_t = \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2 m_j} \quad (4.6)$$

avec  $m_j$  la masse du fragment  $j$ ,

- $K_r$  est l'énergie cinétique totale de rotation, qui est donnée par :

$$K_r = \sum_{j=1}^{N_f} \left( \sum_{\nu=1}^{f_{r_j}} \frac{\mathbf{L}_{\nu_j}^2}{2 I_{\nu_j}} \right) \quad (4.7)$$

avec  $f_{r_j}$  le nombre de degrés de liberté de rotation et  $I_{\nu_j}$  les moments d'inertie principaux.

À chaque état  $X$  de l'espace des phases, tel que défini dans l'équation (4.2), est associé un poids microcanonique  $w(X)$  donné par :

$$w(X) dX = \delta(E - E_0) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) \delta(\mathbf{L} - \mathbf{L}_0) \prod_t \delta\left(\sum_j n_{t_j} - n_t\right) dX \quad (4.8)$$

où  $\mathbf{P}_0$ ,  $\mathbf{L}_0$  et  $\sum_t n_t$  sont respectivement la quantité de mouvement, le moment angulaire et la masse de la molécule non-fragmentée. En utilisant la définition (4.2) du micro-état  $X$  et les variables de la conformation de l'espace,  $\mathbf{p}_j, \phi_j, \mathbf{L}_j, E_{v_j}^*$ , on a alors :

$$dX = \left( \prod_{j=1}^{N_f} \frac{d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j}{(2\pi\hbar)^3} \right) \left( \prod_{j=1}^{N_f} \frac{d^{f_{r_j}} \phi_j d^{f_{r_j}} \mathbf{L}_j}{(2\pi\hbar)^{f_{r_j}} \sigma_{r_j}} \right) \left( \prod_{j=1}^{N_f} \rho_{v_j}(E_{v_j}^*) dE_{v_j}^* \right) \quad (4.9)$$

avec  $\sigma_{r_j}$  le nombre de symétrie du fragment  $j$ , qui correspond au nombre d'opérations (rotations, réflexions, ...) qui laissent la molécule identique et  $\rho_{v_j}(E_{v_j}^*)$  la densité des états vibrationnels du fragment  $j$  pour une énergie d'excitation vibrationnelle  $E_{v_j}^*$ . À partir des définitions (4.8) et (4.9), on définit la valeur d'une grandeur physique  $G$ , comme étant égale à sa moyenne statistique sur l'ensemble des états microscopiques de l'espace des phases  $\Omega$  et qui vaut :

$$\langle G \rangle = \frac{\int_{\Omega} G(X) w(X) dX}{\int_{\Omega} w(X) dX} \quad (4.10)$$

où  $X$  est un micro-état de l'espace des phases  $\Omega$ ,  $\frac{w(X)}{\int_{\Omega} w(X) dX}$  est la distribution de probabilité de l'ensemble  $\Omega$  et  $\int_{\Omega} w(X) dX$  est la fonction de partition.

## 4.2 Le modèle microcanonique de fragmentation

### 4.2.1 Le poids microcanonique algorithmique

Une partition correspond à l'ensemble des molécules, ou fragments, créées en fragmentant la molécule initiale. Elle est représentée par une matrice  $\mathbf{P}$  de dimension  $(L \times T)$ , avec  $L$  le nombre maximal de fragments qui peuvent composer la partition (ce qui équivaut à la fragmentation complète du système initial) c'est-à-dire le nombre total d'atomes qui composent le système et  $T$  est le nombre de types d'atomes différents dans le système ( $T = 1$  pour les systèmes homogènes ou  $T \geq 2$  pour les systèmes hétérogènes). Chaque fragment est décrit dans une colonne de la matrice  $\mathbf{P}$  par le nombre d'atomes de chaque type qui le constitue. Par exemple, la partition  $\text{C}_2\text{H}_5/\text{CH}_3$  est représentée par :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Un fragment peut exister sous une ou plusieurs formes (ou isomères) qui vont avoir des propriétés différentes. Générer toutes les conformations possibles de la partition correspond à générer toutes les manières possibles de combiner entre eux tous les isomères des fragments de la partition. On note  $n_{CF}$  le nombre de conformations possibles. On définit alors le poids microcanonique d'une partition comme étant la somme des poids microcanoniques de toutes les conformations possibles :

$$w(\mathbf{P}, E^*) = \sum_{i=1}^{n_{CF}} w(X_i, E^*) = w_{comb} \sum_{i=1}^{n_{CF}} w_{e_i} w_{r_i} w_{\phi_i} w_{qpl_i} \quad (4.12)$$

où  $w_{comb}$ ,  $w_e$ ,  $w_r$ ,  $w_\phi$  et  $w_{qpl}$  sont des poids réduits qui permettent le calcul du poids microcanonique et seront définis plus loin dans ce chapitre.

La première étape du calcul du poids microcanonique par le modèle consiste à générer toutes les partitions possibles et à associer à chacune d'entre elles son poids combinatoire,  $w_{comb}$  égal au nombre de voies de fragmentation possibles qui conduisent à la formation des mêmes fragments. Pour chaque partition possible, le modèle va :

1. générer toutes les conformations possibles de la partition,
2. calculer les poids réduits  $w_e$ ,  $w_r$ ,  $w_\phi$  et  $w_{qpl}$ ,
3. calculer le poids microcanonique de la partition par l'équation (4.12), et

4. en déduire la probabilité d'occurrence de la partition pour une énergie d'excitation  $E^*$ .

## 4.2.2 La représentation de la structure des molécules

La structure des agrégats et des molécules va être représentée par un graphe. Ce graphe se compose de sommets et d'arêtes qui relient les sommets entre eux. Le graphe représentant la structure du système, ainsi défini, est caractérisé par le couple :

$$\Gamma = (V, E) \quad (4.13)$$

où  $V$  correspond à l'ensemble des sommets du graphe  $\Gamma$  et  $E$  est l'ensemble des arêtes du graphe  $\Gamma$ . Une arête  $a$  qui appartient à l'ensemble  $E$  s'écrit  $a = (x, y)$  avec  $x$  et  $y$  les deux sommets de  $V$ , qui forment les extrémités de l'arête  $a$ . Deux sommets  $x$  et  $y$  sont *adjacents* s'ils sont reliés par une arête de  $E$ . Le nombre d'éléments qui composent l'ensemble fini  $V$  représente l'*ordre* du graphe et pour chaque sommet  $x$ , il existe un nombre fini d'arêtes qui ont  $x$  comme extrémité appelé le *degré* du sommet,  $d_\Gamma(x)$ . Le degré d'un sommet est donc le nombre de sommets qui lui sont adjacents. Un sommet de degré 1 est appelé sommet *pendant*.

Deux sommets  $x$  et  $y$  non-adjacents sont reliés par une succession finie d'arêtes qui forment une chaîne  $C$ , définie par :

$$C(x, n_0, x_1, a_1, \dots, x_{k-1}, a_{k-1}, y) \quad (4.14)$$

où  $k$  est la longueur de la chaîne  $C$ . Une chaîne est *simple* si toutes les arêtes qui la composent sont différentes. Si les deux extrémités d'une chaîne simple sont le même sommet, alors la chaîne est *fermée* et forme un *cycle*.

Le graphe  $\Gamma' = (V', E')$  définit un sous-graphe de  $\Gamma$  si et seulement si  $V'$  et  $E'$  sont des ensembles contenus respectivement dans  $V$  et  $E$ . Si les ensembles  $V$  et  $V'$  sont identiques alors  $\Gamma'$  est un *graphe partiel* équivalent au graphe  $\Gamma$  auquel on aurait retiré une ou plusieurs arêtes. Un sous-graphe  $\Gamma'$  est dit *induit* si toutes les arêtes entre les sommets de l'ensemble  $V'$ , qui le composent, sont identiques aux arêtes qui reliaient ces mêmes sommets dans le graphe  $\Gamma$ . Un *isthme* définit une arête telle que si elle est exclue de l'ensemble  $E$ , tous les sommets de  $V$  ne peuvent plus être reliés par au moins une chaîne  $C$  et le graphe  $\Gamma$  n'est plus *connexe*.

En utilisant ces définitions fondamentales de la théorie des graphes [53], il est possible de représenter la structure d'un agrégat ou d'une molécule par un graphe simple,  $\Gamma_X$ . Chaque sommet de ce graphe représente un des atomes qui composent

la structure et les arêtes sont équivalentes aux liaisons (de type *van der Waals* pour les agrégats ou *covalentes* pour les molécules) qui relient les atomes entre eux (Fig. 4.1). Chaque arête d'une molécule non-cyclique est un isthme et la fragmentation correspond à l'exclusion d'une ou plusieurs des arêtes du graphe  $\Gamma_X$ . Les fragments formés sont représentés par des sous-graphes induits  $\Gamma_{X'_i}$  du graphe de la molécule ou de l'agrégat non-fragmenté.

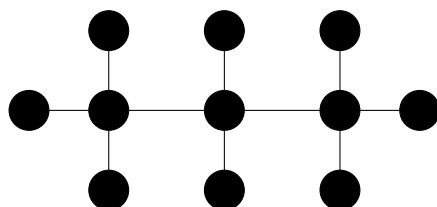


Fig. 4.1 – Graphe représentant le propane  $C_3H_8$ .

### 4.2.3 La génération des partitions et poids combinatoire

$w_{comb}$

La génération de toutes les partitions (ou voies de fragmentation) revient à trouver toutes les façons possibles de remplir la matrice  $\mathbf{P}$  en respectant la conservation des différents types d'atomes, comme par exemple, pour la partition du propane non-fragmenté :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 8 & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} C \\ H \end{matrix} \quad (4.15)$$

Dans un agrégat, la stabilité de la structure est assurée par l'existence de liaisons de type *van der Waals* entre les atomes le constituant. La fragmentation de l'agrégat se produit quand suffisamment de liaisons ont été rompues pour induire une instabilité du système, qui va retrouver l'équilibre (stabilité) en se fragmentant. La probabilité que ce processus de fragmentation se produise dépend des contraintes de conservation (de la masse, de l'énergie, ...), de la taille finie du système et des propriétés combinatoires des constituants du système. La composition d'une partition (nature des fragments) influe sur la probabilité d'occurrence du processus de fragmentation. Intéressons-nous d'abord à un agrégat homogène, composé d'un seul type d'atomes ( $T = 1$ ). Il existe donc  $S!$  façons de répartir les atomes dans la partition, avec  $S$  le nombre d'atomes. Tous les atomes sont identiques et indiscernable entre eux. Par conséquent, toute permutation d'atomes à l'intérieur des fragments ne change par la partition. Il existe  $\prod_{s=1}^S s!^{n_s}$  permutations possibles des atomes dans les fragments, où  $n_s$  est le nombre de fragments de

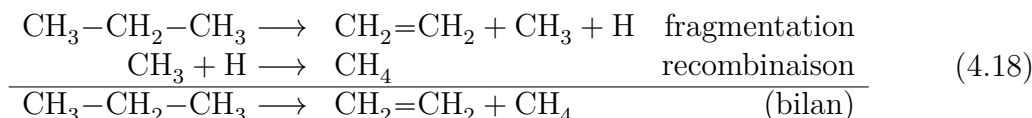
$s$  atomes. De plus, les fragments ayant le même nombre d'atomes sont également indiscernables. Il existe  $\prod_{s=1}^S n_s!$  permutations possibles des fragments dans la partition. Ainsi, le poids combinatoire s'écrit :

$$w_{comb} = \frac{S!}{\prod_{s=1}^S s!^{n_s} \prod_{s=1}^S n_s!} \quad (4.16)$$

On passe maintenant au cas des agrégats hétérogènes, avec  $T$  types différents d'atomes et, pour chaque type  $t$ , d'un nombre  $S_t$  d'atomes. Il existe alors  $S_t!$  manières différentes de répartir les  $S_t$  atomes dans la partition. Pour l'ensemble des atomes, quelque soit leur nature, on a  $\prod_{t=1}^T S_t!$  manières de répartir les  $\sum_{t=1}^T S_t$  atomes dans la partition. Cependant, les atomes de même masse (même nature) sont indiscernables entre eux, ce qui signifie que la façon dont ils se répartissent dans les fragments ne change pas la composition de la partition. Toute permutation d'atomes de même masse dans les fragments crée la même partition. Il existe  $\prod_{s=1}^{\max(S_1, \dots, S_T)} s!^{\sum_t m_{ts}}$  permutations possibles des atomes dans les fragments, où  $m_{ts}$  est le nombre de fragments ayant  $s$  atomes du type  $t$ . De plus, les fragments semblables sont indiscernables. Il existe  $\prod_{s_1=0}^{S_1} \dots \prod_{s_T=0}^{S_T} M_{s_1 \dots s_T}$  manières de répartir ces fragments dans la partition, où  $M_{s_1 \dots s_T}$  est le nombre de fragments ayant  $s_1$  atomes du type 1,  $\dots$ ,  $s_T$  atomes du type  $T$ . Le poids combinatoire est donc égal à :

$$w_{comb} = \frac{\prod_{t=1}^T S_t!}{\prod_{s=1}^{\max(S_1, \dots, S_T)} s!^{\sum_t m_{ts}} \prod_{s_1=0}^{S_1} \dots \prod_{s_T=0}^{S_T} M_{s_1 \dots s_T}} \quad (4.17)$$

Dans le cas des molécules, nous les avons considérées, dans un premier temps, comme étant équivalentes à des agrégats. On utilise l'équation (4.17) pour calculer leur poids combinatoire et répartir les atomes entre les fragments. Les résultats de cette approche pour le propane sont présentés dans la figure 4.2. Les partitions majoritaires obtenues ne sont pas satisfaisantes parce que cette approche prévoit des partitions constituées de fragments, qui ne proviennent pas seulement de la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes tels que le méthane ( $\text{CH}_4$ ). De tels fragments seraient obtenus expérimentalement grâce à un mécanisme mettant en jeu un processus de fragmentation suivi d'un processus de recombinaison, comme celui qui suit :



La première étape de ce mécanisme implique des fragments avec des "temps de vie" très courts. Il s'agit de radicaux libres très réactifs, comme par exemple  $\text{CH}_3$  et

H, alors qu'au contraire les fragments dominants comme  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_4$  sont très stables et peu réactifs. Notre modèle ne prend pas en compte la cinétique réactionnelle de ce type de mécanisme. Par conséquent, on va définir le poids  $w_{comb}$  différemment pour le cas d'une molécule réelle.

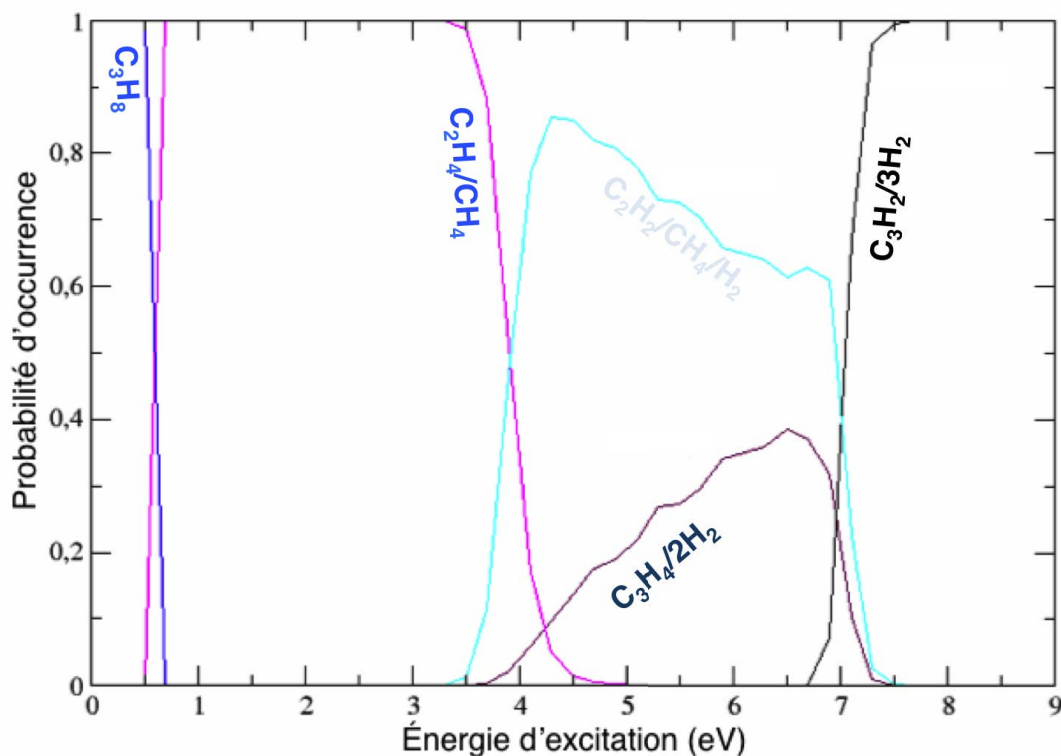


Fig. 4.2 – Probabilités MMMC d'occurrence des partitions de la fragmentation du propane considéré comme étant un agrégat de 3 carbones et 8 hydrogènes.

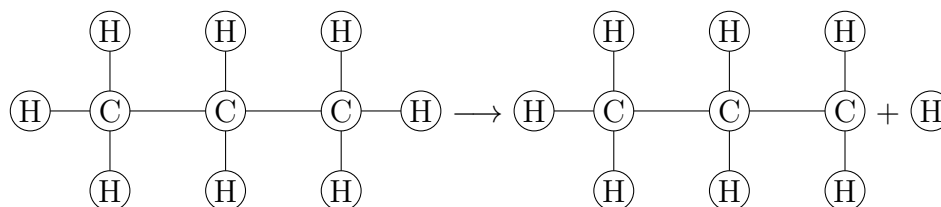
La fragmentation d'une molécule correspond à la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes. Puisque notre but est de modéliser uniquement la fragmentation, notre modèle doit seulement retenir les partitions composées de fragments provenant exclusivement de la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes. Les réactions de recombinaisons sont modélisées par la cinétique chimique. La génération de toutes les voies de partitions possibles ne correspond pas à un problème combinatoire, à savoir répartir un ensemble  $\{n_1, \dots, n_T\}$  d'atomes entre les fragments de la partition. La (les) liaison(s) covalente(s) rompue(s) détermine(nt) la nature des fragments produits par le processus de fragmentation.

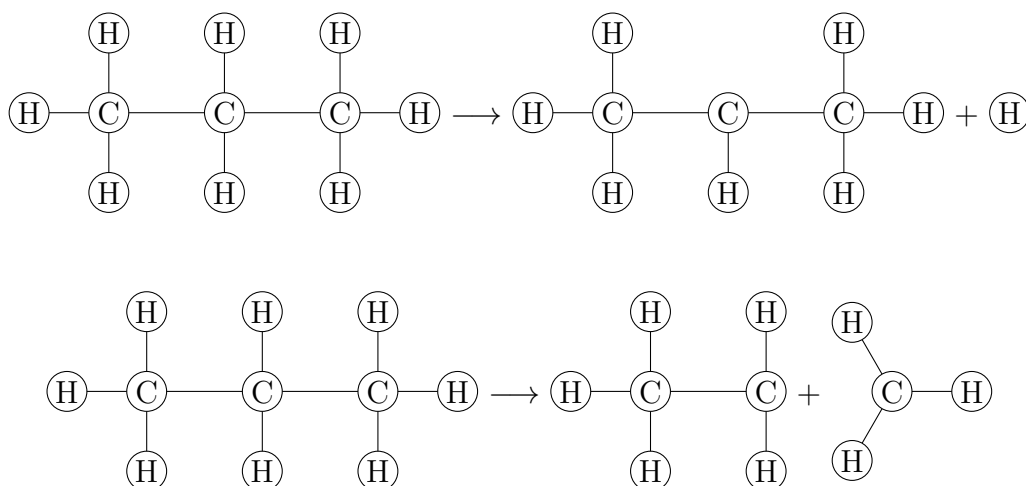
De plus, contrairement aux agrégats, dans le cas de molécules réelles deux fragments composés du même nombre d'atomes de chaque type ne sont pas forcément équivalents. Ils peuvent avoir une structure et des propriétés physiques différentes. Il s'agit alors d'isomères, par exemple pour propène,  $C_3H_6$ , il existe 4 isomères (Tab. 4.1). Notre modèle doit être capable de générer tous les isomères possibles des fragments qui composent la partition. Pour reconnaître quel isomère est généré, il est nécessaire de savoir quels atomes sont reliés entre eux. Nous avons écrit un algorithme récursif capable de générer toutes les partitions possibles pour une structure de la molécule parent donnée. Ce mécanisme revient à générer toutes les combinaisons possibles de ruptures de liaisons covalentes.

molécule	isomères
$C_3H_6$	$CH_2-CH_2-CH_2$
	$CH_3-CH-CH_2$
	$CH_3-CH_2-CH$
	$CH_3-C-CH_3$

Tab. 4.1 – Isomères du propène  $C_3H_6$ .

Un graphe permet de représenter le squelette des fragments, les sommets du graphe représentant les atomes et les arêtes représentant les liaisons covalentes entre les atomes. Le graphe simple représentant la molécule  $M$  est défini par  $\Gamma_M = (V; E)$ , où  $V$  est l'ensemble des atomes et  $E$  l'ensemble des liaisons covalentes. L'exclusion d'une ou plusieurs arêtes permet de définir deux ou plusieurs sous-graphes,  $\Gamma'_{M_j}$ , qui représentent chacun un des fragments de la molécule initiale. Générer toutes les partitions possibles de la molécule revient à générer toutes les combinaisons possibles d'exclusions d'arêtes (d'une arête à toutes les arêtes). L'avantage de cette méthode est qu'en même temps qu'elle génère toutes les voies de partitions possibles, elle fournit aussi la structure (isomérisation) des fragments constituant chaque partition. Ainsi, l'exclusion d'une arête du graphe  $\Gamma_{C_3H_8}$  représentant le propane peut créer 3 partitions possibles :





Si tous les sommets de deux fragments ont le même ordre et sont liés à des sommets de types identiques, alors ces deux fragments sont équivalents. Deux sous-graphes symétriques sont équivalents. Le sommet par lequel on choisit de commencer l'exploration des sous-graphes (squelette des fragments) ne change pas la nature des fragments et donc la partition. Pour simplifier la manipulation de ces graphes, on utilise une autre forme de représentation de ceux-ci.

Un graphe  $\Gamma$  d'ordre fini  $n$  peut être aussi défini par une matrice carrée de dimension  $(n \times n)$ ,  $\mathbf{A} = (a_{ij})$ , où  $a_{ij}$  est le nombre d'arêtes reliant les sommets  $i$  et  $j$  du graphe. Cette matrice est appelée matrice d'adjacence du graphe  $\Gamma$ . Les fragments étant représentés par des graphes simples, les matrices d'adjacence sont définies par :

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si } i \text{ et } j \text{ sont liés} \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.19)$$

On associe à la matrice d'adjacence un vecteur  $\mathbf{v}$  de dimension  $n$ , où  $v_i$  correspond au type (nature de l'atome) du sommet  $i$ . Dans ce vecteur, les sommets sont arrangés de manière à être regroupés par type de masse décroissante. Par exemple, l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) dont la structure est symbolisée par le graphe  $\Gamma_{\text{C}_2\text{H}_6}$  (Fig. 4.3), est représenté par le couple  $(\mathbf{A}_{\text{C}_2\text{H}_6}, \mathbf{v}_{\text{C}_2\text{H}_6})$ , où  $\mathbf{A}_{\text{C}_2\text{H}_6}$  est la matrice d'adjacence



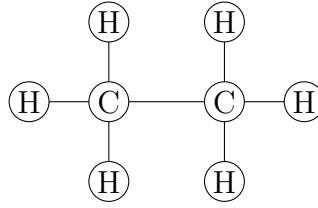


Fig. 4.3 – Graphe  $\Gamma_{C_2H_6}$ , représentant la structure de l'éthane.

et  $\mathbf{v}_{C_2H_6}$  est le vecteur des sommets associé à la matrice  $\mathbf{A}_{C_2H_6}$ :

$$\mathbf{v}_{C_2H_6} = \begin{bmatrix} C & C & H & H & H & H & H & H \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

$$\mathbf{A}_{C_2H_6} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

La structure du graphe est représentée par une matrice d'adjacence  $\mathbf{A}_{C_2H_6}$  symétrique par rapport à la diagonale. On peut conserver seulement l'information portée par la matrice triangulaire supérieure ou inférieure et la coder dans une grandeur unique qui sera conservée avec les autres propriétés des fragments dans la base de données utilisée par le modèle. Cette grandeur unique, est un nombre entier de *Godel* qui permet de caractériser le squelette du fragment. En comparant le nombre de Godel de deux fragments on compare leurs squelettes de manière simple. À chaque case de la matrice d'adjacence, on associe un nombre  $p(\alpha)$ , qui correspond au  $\alpha^{\text{ième}}$  nombre premier et l'indice  $\alpha$  est le numéro de la case dans le triangle supérieur de la matrice  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 & 13 \\ & & 14 & \dots & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

il est donné par :

$$\alpha = j - 1 + (i - 1)(n - 1) - \frac{i(i - 1)}{2} \quad (4.23)$$

Par exemple, pour l'éthane, décrit par la matrice  $\mathbf{A}_{\text{C}_2\text{H}_6}$  (4.21), les nombres premiers correspondant aux cases égales à 1 dans la matrice triangulaire supérieure avec  $\alpha = \{1, 2, 3, 4, 11, 12, 13\}$  sont  $p(1) = 2$ ,  $p(2) = 3$ ,  $p(3) = 5$ ,  $p(4) = 7$ ,  $p(11) = 31$ ,  $p(12) = 37$ , et  $p(13) = 41$ . La structure représentée par la matrice d'adjacence est codée par une seule grandeur  $G$ , nombre de Godel, qui est égale au produit des nombres premiers  $p(\alpha)$  associés à chaque arête :

$$G = \prod_k p(\alpha_k) \quad (4.24)$$

Par décomposition de  $G$  en facteurs premiers, il est possible de retrouver les numéros des cases  $\alpha$ . La matrice d'adjacence est toujours remplie de manière à minimiser la valeur du nombre de Godel. Par exemple, les deux matrices adjacentes de (4.25) représentent la même structure de l'éthane (Fig. 4.3), mais leur nombre de Godel associé est différent. Pour la première matrice il vaut  $G_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2 \times 3 \times 5 \times 7 \times 31 \times 37 \times 41 = 9875670$ , tandis que pour la seconde il vaut  $G_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2 \times 11 \times 13 \times 17 \times 19 \times 23 \times 29 = 61616126$ . L'intérêt de toujours travailler avec le nombre de Godel le plus petit est double :

- éviter que des nombres différents correspondent au même fragment,
- éviter que le code ne manipule des nombres trop grands

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 \\ & & & & & & & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 \\ & & & & & & & 0 \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

À la matrice  $\mathbf{P}$  est associé un vecteur contenant le nombre de Godel de chaque fragment (4.26), ce qui permet de caractériser les isomères de la partition.

$$\begin{array}{c} \text{Fragment} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \quad 11 \\ \left( \begin{array}{c} N_{\text{C}} \\ N_{\text{H}} \end{array} \right) \left( \begin{array}{cccccccccccc} 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \mathbf{G} = \left( \begin{array}{cccccccccccc} 22698220499430 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{array} \quad (4.26)$$

La fragmentation d'une molécule correspond à la rupture d'une ou plusieurs de ses liaisons. Le résultat de la fragmentation est une liste de fragments : la partition. Une partition donnée peut résulter de fragmentations différentes. On associe donc à chaque partition un poids, noté  $w_{comb}$ , égal au nombre de fragmentations dont elle est la conséquence.

La détermination informatique de toutes les partitions possibles ainsi que leurs poids est un processus typiquement récursif, c'est-à-dire qu'il peut être émulé par un programme capable de s'appeler lui-même (Fig. 4.4). Ce programme reçoit la liste des liaisons, leurs états (rompues ou non) et le numéro de la liaison qu'il doit traiter. Il se contente de rompre la liaison correspondante et de s'appeler lui-même pour la liaison suivante puis de rétablir la liaison et de s'appeler lui-même pour la liaison suivante. Il rend ensuite la main à son programme appelant, c'est-à-dire le programme qui traitait la liaison précédente. Le premier appel au programme récursif se trouve dans le programme principal. Les entrées du programme récursif sont alors la liste des liaisons, toutes dans l'état non rompue, et le numéro de liaison à traiter qui est égal à 1. Lorsque le programme récursif détecte que le numéro de liaison à traiter a dépassé le nombre de liaisons, cette fragmentation est terminée. Un autre programme est appelé qui, à partir de la liste des liaisons non rompues, va déterminer la partition générée.

Le programme chargé de déterminer la partition est également récursif. Ce programme reçoit une liste de fragments (chaque fragment étant constitué d'atomes et de liaisons), la liste des liaisons non rompues et le numéro de liaison à traiter. Initialement, on suppose qu'aucune liaison n'existe, chaque atome constitue donc un fragment indépendant. Le programme récursif détermine si les deux atomes de la liaison à traiter se trouvent déjà dans le même fragment. Si c'est le cas, cette liaison est ajoutée au fragment. Si ce n'est pas le cas, c'est que la liaison relie deux fragments. Le nouveau fragment est construit et le nombre de fragments est décrémenté d'une unité. Si le numéro de liaison est supérieur au nombre de liaisons, la construction de la partition est terminée. Si cette partition a déjà été générée, son poids  $w_{comb}$  est augmenté d'une unité, dans le cas contraire, cette partition est mémorisée et son poids est initialisé à 1.

Les programmes récursifs sont particulièrement adaptés au traitement de données présentées sous forme d'arbres (listes chaînées). C'est ici le cas. Les atomes et les liaisons sont traités comme des objets structurés (Fig. 4.5). Une structure atome est constituée de trois champs : l'élément atomique (C ou H), le numéro de l'atome et un pointeur sur la première liaison dont l'atome est l'origine. Une structure liaison est constituée de trois champs : un pointeur sur l'atome placé

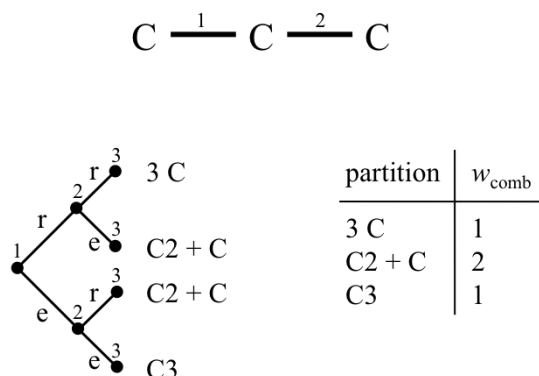


Fig. 4.4 – Détermination des partitions du C3 et de leur poids. Dans l’arbre de gauche, chaque nœud correspond à une liaison (le numéro est indiqué au-dessus). Cette liaison peut être soit rompue (r), soit existante (e). Le programme récursif opère sur chacun des nœuds de l’arbre en commençant par la racine. Les opérations effectuées sont les suivantes : 1) si le numéro de la liaison est supérieur au nombre de liaisons, déterminer la partition, 2) sinon, rompre la liaison et s’appeler lui-même pour la liaison suivante, 3) rétablir la liaison et s’appeler lui-même pour la liaison suivante, 4) revenir au nœud précédent. Le tableau de droite donne le poids combinatoire des partitions.

à l’extrémité, l’état de la liaison (rompue ou non), et un pointeur sur la liaison suivante ayant le même atome d’origine (si elle existe). Une molécule est donc une liste chaînée d’atomes et de liaisons. Il suffit de connaître le pointeur sur le premier atome pour pouvoir retrouver la structure de la molécule.

Nous avons développé de nombreux autres programmes récursifs qui permettent d’explorer la molécule pour, par exemple, déterminer sa formule réduite, déterminer si un atome de numéro donné en fait partie, compter le nombre de liaisons, etc.

#### 4.2.4 Le poids lié à la dégénérescence électronique des fragments $w_e$

Ce poids permet de tenir compte de la dégénérescence de l’état électronique fondamental des fragments. Il est fonction de la multiplicité de spin électronique,  $S_e$ , et de la multiplicité orbitale,  $O_e$ , des fragments :

$$w_e = \prod_{j=1}^{N_f} (2 S_{e_j} + 1) O_{e_j} \quad (4.27)$$

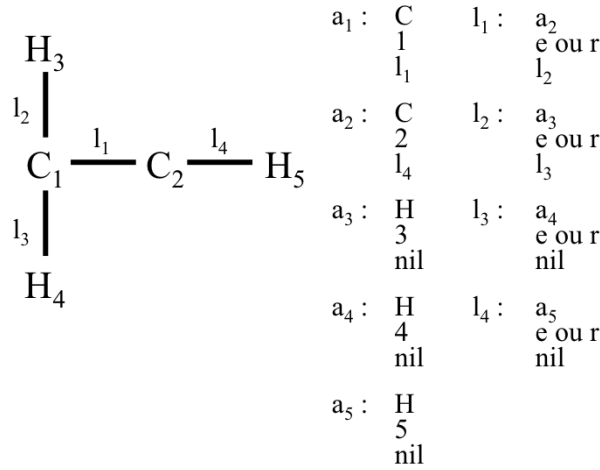


Fig. 4.5 – Exemple de structure algorithmique d’une molécule. Les atomes  $a_i$  sont composés de trois champs (nature de l’élément, numéro de l’atome, pointeur sur la première liaison), les liaisons  $l_i$  sont composées de trois champs (pointeur sur l’atome placé à l’extrémité, logique indiquant si la liaison est rompue ou non, pointeur sur la liaison suivante). Le symbole nil indique l’absence de pointeur. Le pointer  $a_1$  suffit à retrouver le graphe complet de la molécule

avec  $O_{e_j} = (2 l_j + 1)$ , où  $l_j$  est le second nombre quantique du fragment  $j$ .

#### 4.2.5 Le poids lié à la rotation des fragments $w_\phi$

Ce poids tient compte de toutes les orientations possibles des fragments dues à leur rotation dans l’espace. Ce poids dépend de la géométrie du fragment et notamment du groupe de symétrie. Il est calculé grâce aux angles de rotation des fragments par :

$$w_\phi = \prod_{j=1}^{N_f} \int \frac{d^{f_{r_j}} \phi_j}{(2\pi \hbar)^{f_{r_j}} \sigma_{r_j}} \quad (4.28)$$

où  $f_{r_j}$  est le nombre de degrés de liberté de rotation qui vaut :

- $f_{r_j} = 0$ , pour les monomères puisqu’ils n’ont pas de structure rotative,
- $f_{r_j} = 2$ , pour les fragments linéaires, et
- $f_{r_j} = 3$ , pour les fragments non-linéaires.

Ainsi l’équation (4.28) peut être décomposée en deux facteurs relatifs aux fragments linéaires et aux fragments non-linéaires :

$$w_\phi = \prod_{j=1}^{N_l} \int \frac{d^2 \phi_j}{(2\pi \hbar)^2 \sigma_{r_j}} \prod_{j=1}^{N_{nl}} \int \frac{d^3 \phi_j}{(2\pi \hbar)^3 \sigma_{r_j}} \quad (4.29)$$

où  $N_l$  est le nombre de fragments linéaires,  $N_{nl}$  est le nombre de fragments non-linéaires et  $\sigma_{r_j}$  est le nombre de symétrie du fragment  $j$ , c'est-à-dire le nombre d'opérations qui laissent la molécule identique (rotation, réflexion, ...).

Pour les systèmes hétérogènes, des fragments ayant une géométrie linéaire peuvent appartenir à deux groupes de symétrie différents, par exemple :

- pour le dicarbone C–C,  $\sigma_r = 2$ , (la molécule est égale à elle-même si on la tourne de  $180^\circ$  par rapport à un axe perpendiculaire à la liaison).
- pour le méthylidyne, C–H,  $\sigma_r = 1$

Il ne se factorise donc pas. Dans ce cas, le poids  $w_\phi$  est calculé en utilisant l'équation (4.30), obtenue en intégrant l'équation (4.29) :

$$w_\phi = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{N_l+N_{nl}} \left(\frac{1}{\hbar}\right)^{2N_l+3N_{nl}} \prod_{j=1}^{N_f} \frac{1}{\sigma_{r_j}} \quad (4.30)$$

Toutes les grandeurs nécessaires ( $f_{r_j}$ ,  $\sigma_r$  ...) proviennent de calculs *ab-initio*.

#### 4.2.6 Le poids lié au non-recouvrement des fragments, $w_r$

En partant de l'hypothèse que la fragmentation se déroule dans un volume fini de l'espace, appelé volume de *freeze-out*, il s'agit de déterminer la probabilité que les fragments créés se répartissent dans ce volume sans se recouvrir. Ce volume est équivalent à une sphère de rayon  $R_{sys} = r_f N$ , avec  $r_f$  un paramètre ajustable et  $N$  le nombre d'atomes dans la partition. Le volume de *freeze-out* doit être suffisamment important pour pouvoir contenir tous les fragments de la partition et pour que les interactions de type *van der Waals* entre les fragments soient négligeables. La taille du volume de *freeze-out* n'a plus d'influence sur les probabilités d'occurrence des partitions pour des valeurs du paramètre  $r_f$  supérieures à 2 Å par atome du système [50].

Le poids  $w_r$  représente la partie spatiale du volume de l'espace des phases que les fragments de la partition vont occuper. Il est égal au nombre de manières de répartir les fragments dans l'espace  $r$  à l'intérieur du volume de *freeze-out* sans qu'il y ait recouvrement. Chaque fragment est approximé par une sphère de rayon  $R_{frag}$  égal à la moitié de la plus grande distance inter-atomes du fragment et de volume d'occupation  $V_{frag} = \frac{4}{3} \pi R_{frag}^3$ . Le poids de non-recouvrement est calculé par :

$$w_r = \prod_{j=1}^{N_f} \int_{V_j} \eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_f}) \frac{1}{(2\pi \hbar)^3} d\mathbf{r}_j \quad (4.31)$$

où  $V_j$  est le volume que peut occuper le  $j^{\text{ème}}$  fragment sans dépasser le volume de *freeze-out*,  $V_j = \frac{4}{3}\pi (R_{\text{sys}} - R_{\text{frag}_j})^3$ . La condition de non-recouvrement des fragments est donnée par :

$$\eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_f}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r_{lk} = |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k| > R_l + R_k \ (l \neq k) \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.32)$$

Le poids  $w_r$  est proportionnel à la probabilité de non-recouvrement des fragments dans le volume de *freeze-out*. Cette probabilité peut-être obtenue grâce à une approche *Monte-Carlo*. On fixe un nombre de tirages,  $N_{\text{tot}}$ , très grand. Pour chaque tirage, on place aléatoirement les fragments de la partition dans le volume de *freeze-out*, puis on vérifie si la condition de non-recouvrement est remplie. On comptabilise le nombre de tirages pour lesquels il n'y a pas eu de recouvrement,  $n_{nr}$ . On en déduit la probabilité de non-recouvrement,  $P_{nr}$  comme étant égale à :

$$P_{nr} = \frac{n_{nr}}{N_{\text{tot}}} \quad (4.33)$$

#### 4.2.7 Le poids lié aux énergies d'excitation internes et cinétiques des fragments $w_{qpl}$

Ce poids représente la partie de l'espace des phases relative aux énergies. Il est égal au nombre de manières possibles de répartir l'énergie disponible  $E'$  entre les degrés de liberté de vibration, de rotation et de translation de tous les fragments. L'énergie disponible est égale à l'énergie d'excitation diminuée de l'énergie de dissociation. Les niveaux d'excitation vibrationnelle supérieurs à l'énergie minimale de dissociation ne sont pas pris en compte car le fragment est alors instable. Le poids est calculé par convolution des densités des états correspondants :

$$w_{qpl} = \int_{E_{v_1}^*=0}^{\min(D_1, E')} \int_{E_{v_2}^*=0}^{\min(D_2, E' - E_{v_1}^*)} \int_{E_{v_3}^*=0}^{\min(D_3, E' - E_{v_1}^* - E_{v_2}^*)} \dots \int_{E_{v_{N_f}}^*=0}^{\min(D_{N_f}, E' - \sum_{i=1}^{N_f-1} E_{v_i}^*)} \prod_{j=1}^{N_f} \rho_{v_j}(E_{v_j}^*) \prod_{k=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{r_k}+3} \left( \frac{2}{\lambda_{\mu k}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(E' - \sum_l^{N_f} E_{v_l}^*)^{(\alpha-1)} \pi^\alpha}{\Gamma(\alpha)} dE_{v_1}^* \dots dE_{v_{N_f}}^* \quad (4.34)$$

où  $\{D_1, D_2, \dots, D_{N_f}\}$  sont les énergies minimales de dissociations des fragments déterminées à partir des données énergétiques des calculs *ab-initio*,  $\Gamma$  est la fonction d'Euler,  $\lambda_{\mu_j}$  et  $\alpha$  sont donnés respectivement par les équations (4.35) et (4.36) telles

que définies dans [50] :

$$\lambda_{\mu_j} = \begin{cases} (m_j)^{-1} + \left(m_{N_f} + \sum_{l=1}^{j-1} m_l\right)^{-1} & ; \quad \mu = 1, 2, 3 \\ (I_{\mu-3,j})^{-1} + \left(I_{\mu-3,N_f} + \sum_{l=1}^{j-1} I_{\mu-3,l}\right)^{-1} & ; \quad \mu = 4, \dots, f_{r_j} + 3 \end{cases} \quad (4.35)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( 3N_f - 3 + \sum_{i=1}^{N_f} f_{r_i} - \max(f_{r_1}, \dots, f_{r_{N_f}}) \right) \quad (4.36)$$

Le dernier fragment (d'indice  $N_f$ ) doit être choisi parmi les fragments de plus grand nombre de degrés de liberté.

L'excitation interne des fragments est approximée par le modèle harmonique classique, bien que pour les hautes énergies d'excitation les vibrations anharmoniques soient importantes. Dans cette approximation, la densité des états vibrationnels  $\rho_{v_j}$  est fonction de l'énergie d'excitation et s'exprime selon l'équation :

$$\rho_{v_j}(E_{v_j}^*) = \frac{(E_{v_j}^*)^{f_{v_j}-1}}{\Gamma(f_{v_j}) \prod_{i=1}^{f_{v_j}} (h \nu_{ij})} \quad (4.37)$$

avec  $\nu_{ij}$  les fréquences vibrationnelles harmoniques obtenues à partir des calculs *ab-initio*. Le facteur  $\prod_{i=1}^{f_{v_j}} (h \nu_{ij}) = \bar{\nu}^{f_{v_j}}$  où  $\bar{\nu}$  est la moyenne géométrique des fréquences de vibration du fragment.

L'algorithme de calcul convolve de manière exacte l'énergie disponible  $E'$  sur tous les degrés de liberté (vibrationnels et rotationnels) et l'énergie d'excitation restante est attribuée aux fragments sous la forme d'énergie cinétique. Numériquement parlant, l'intégrale de l'équation (4.34) est calculée par:

$$w_{qpl} = \frac{\frac{\min(D_1, E')}{\Delta E}}{\sum_{i_1=1}^{\frac{\min(D_1, E')}{\Delta E}}} \frac{\frac{\min(D_2, E' - (i_1 - 1/2)\Delta E)}{\Delta E}}{\sum_{i_2=1}^{\frac{\min(D_2, E' - (i_1 - 1/2)\Delta E)}{\Delta E}}} \dots \frac{\frac{\min(D_{N_f}, E' - \sum_{s=1}^{N_f-1} (i_s - 1/2)\Delta E)}{\Delta E}}{\sum_{i_{N_f}=1}^{\frac{\min(D_{N_f}, E' - \sum_{s=1}^{N_f-1} (i_s - 1/2)\Delta E)}{\Delta E}}} \\ \times \prod_{j=1}^{N_f} \rho_{v_j} \left( \left( i_j - \frac{1}{2} \right) \Delta E \right) \prod_{k=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{r_k}+3} \left( \frac{2}{\lambda_{\mu k}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(E' - \sum_l^{N_f} E_{v_l}^*)^{(\alpha-1)} \pi^\alpha}{\Gamma(\alpha)} (\Delta E)^{N_f} \quad (4.38)$$

où  $\Delta E$  est le pas d'intégration. Ce pas doit être très petit devant l'ensemble des énergies caractéristiques du système. Pour des valeurs de  $\Delta E$  inférieures ou égales au  $\frac{1}{20}$ <sup>ème</sup> de la plus petite énergie de dissociation des fragments de la partition les résultats obtenus sont stables (Fig. 3.3 de [50]). Cependant, le temps de calcul pour cette méthode peut être long si le nombre de fragments est élevé ou si  $\min(D_j)$  est très petit devant  $\max(D_j)$ .



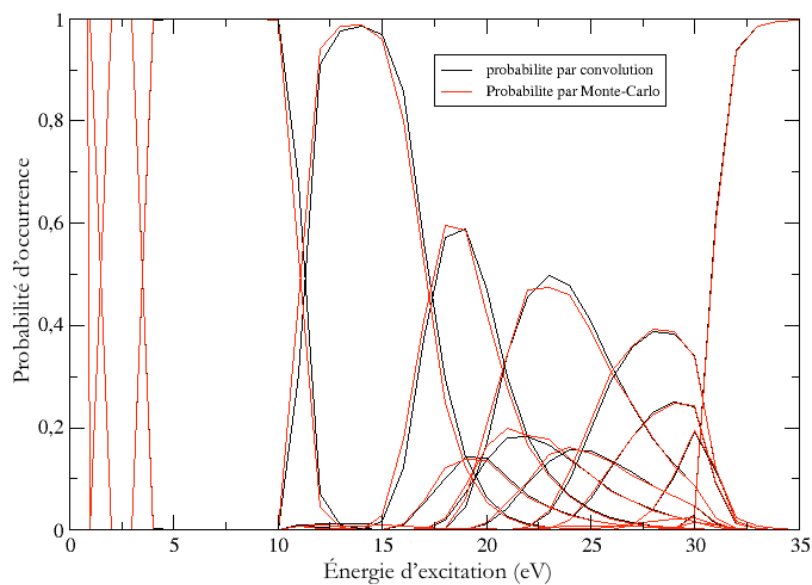


Fig. 4.6 – Comparaison des probabilités calculées par convolution et par méthode Monte-Carlo pour l'éthane.

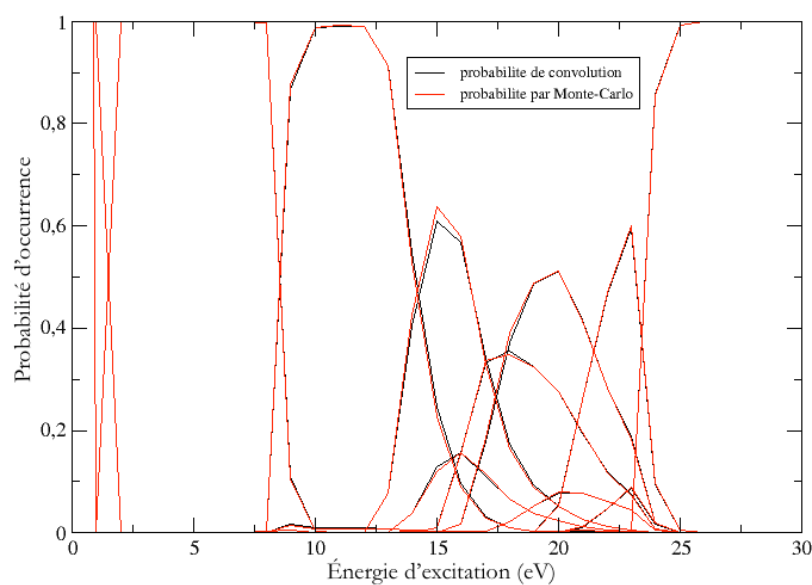


Fig. 4.7 – Comparaison des probabilités calculées par convolution et par méthode Monte-Carlo pour l'éthène.

En plus du calcul par convolution du poids  $w_{qpl}$ , le programme peut calculer le poids  $w_{qpl}$  en utilisant une approche Monte-Carlo plus adaptée pour les calculs dans le cas de systèmes lourds. L'algorithme va générer aléatoirement des énergies vibrationnelles, qui pour le fragment  $j$  vont satisfaire la condition  $E_{v_j}^* \in [0, \min(D_j, E' - \sum_{i=1}^{j-1} E_{v_i}^*)]$ . Si  $(E' - \sum_{i=1}^{j-1} E_{v_i}^*) > 0$ , l'énergie disponible est répartie en énergie cinétique sur les degrés de liberté de rotation et de translation des fragments. On effectue ensuite le calcul de  $w_{qpl}$ . On répète ce processus un grand nombre de fois,  $N_{tirage}$ , et on obtient comme valeur finale de  $w_{qpl}$  :

$$w_{qpl} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{tirage}} w_{qpl_i}}{N_{tirage}} \quad (4.39)$$

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques, dès lors qu'on utilise un nombre de tirages pour l'approche *Monte-Carlo* suffisamment élevé ( $> 10000$  par valeur de l'énergie dans le cas des figures 4.6 et 4.7). Le temps de calcul est plus court par la méthode *Monte-Carlo*.

#### 4.2.8 La probabilité d'occurrence d'une partition

Pour une énergie d'excitation donnée,  $E^*$ , on peut calculer le poids microcanonique,  $w(k, E^*)$ , (4.12) de chaque partition,  $k$ , possible, comme étant le produit des tous les poids définis précédemment :

$$P(k|E^*) = \frac{w(k, E^*)}{\sum_k w(k, E^*)} \quad (4.40)$$

la somme  $\sum_k w(k, E^*)$  porte sur toutes les partitions possibles.

### 4.3 La constitution de la base de données des fragments : les calculs *ab-initio*

Le calcul du poids microcanonique d'une partition,  $w(k, E^*)$ , nécessite de connaître les propriétés structurales et énergétiques de la molécule parente et des fragments constituant la partition,  $k$ . Ces propriétés sont :

- structurales :
  - géométrie (atome, linéaire ou non-linéaire)
  - graphe du fragment,  $\Gamma$ , son nombre de Godel,  $G$ ,
  - vecteur des types d'atomes (éléments),

- rayon d’occupation,
  - moments d’inertie principaux, et
  - degrés de liberté de translation, rotation et vibration.
- énergétiques :
    - énergie du niveau fondamental,
    - énergie de liaison,
    - multiplicité de spin électronique,
    - multiplicité d’orbitale, et
    - fréquences vibrationnelles harmoniques.

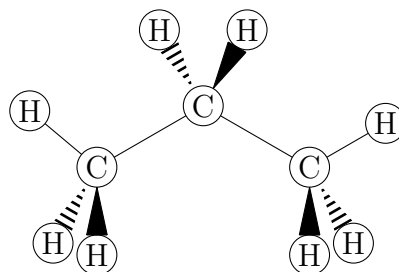


Fig. 4.8 – Structure du propane.

Ces propriétés sont des caractéristiques de l’état fondamental (état de plus basse énergie) d’un ensemble (molécule) de  $M$  noyaux et  $N$  électrons. Trouver l’état fondamental d’un ensemble de  $M$  noyaux et  $N$  électrons revient à résoudre l’équation de Schrödinger indépendante du temps et non-relativiste :

$$\hat{H} \Psi (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.41)$$

où  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}$  est la position des  $M$  noyaux et  $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$  est la position des  $N$  électrons,  $\Psi$  est la fonction d’onde (ou état propre),  $E$  est l’énergie (ou valeur propre) associée à la fonction d’onde  $\Psi$  et  $\hat{H}$  est l’opérateur hamiltonien, qui correspond à la somme des opérateurs d’énergies cinétique et potentielle. L’état fondamental correspond à la solution de l’équation de Schrödinger dont la valeur propre,  $E$ , est minimale et vaut  $E_{gs_0}$ . Cette valeur propre est équivalente à une configuration (positions) spécifique  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}_0$  des noyaux et  $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}_0$  des électrons. La résolution de cette équation revient à résoudre un problème à plusieurs corps et pour se faire nécessite plusieurs approximations :

- La fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  peut être décomposée en un produit de deux fonctions d'onde, une fonction d'onde pour les noyaux et une fonction d'onde pour les électrons :

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.42)$$

La grande différence entre le volume de la molécule et celui du noyau et la grande différence de masse  $\left(\frac{m_e}{m_H} \simeq 5.4423 \times 10^{-4}\right)$  entre les noyaux et les électrons permettent d'approximer les  $M$  noyaux par des charges ponctuelles  $\{Z_1, \dots, Z_M\}$  aux positions  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}$  fixes du point de vue des électrons. L'équation de Schrödinger (4.41) devient :

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.43)$$

où l'hamiltonien  $\hat{H}$  vaut :

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{énergie cinétique électronique}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}}_{\text{attraction coulombienne noyaux/électrons}} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{répulsion coulombienne entre électrons}} \quad (4.44)$$

avec  $e$  la charge d'un électron. Les fonctions d'onde  $\psi$  solutions de l'équation (4.43) sont équivalentes à des surfaces d'énergie potentielle. Cette approximation est appelée l'approximation de Born-Oppenheimer.

- La fonction d'onde électronique  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  peut être dissociée en un produit de fonctions d'onde  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ , qui sont solutions de l'équation de Schrödinger pour un électron unique. Ce produit correspond au produit d'Hartree et la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (4.45)$$

À partir de ces deux approximations, on réécrit l'équation de Schrödinger (4.41) sous la forme :

$$\left( \sum_{i=1}^N \hat{H}_i \right) \left( \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^N E_i \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (4.46)$$

où  $\phi_i$  est l'orbitale moléculaire  $i$  de la molécule et l'hamiltonien vaut :

$$\hat{H}_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + e^2 \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{n(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.47)$$

avec  $e^2 \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{n(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  qui correspond à l'interaction coulombienne répulsive créée par les  $(N-1)$  autres électrons, il s'agit d'un effet moyen de la densité électronique  $n(\mathbf{r}_i)$ . Résoudre l'équation (4.46) revient à trouver l'ensemble des fonctions d'onde  $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}$  pour lesquelles l'énergie  $E = \sum_{i=1}^N E_i$  est la plus basse. Cette énergie minimale,  $E_{gs_0}$ , est alors l'énergie du niveau fondamental et l'ensemble  $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}$  est l'ensemble des fonctions d'onde associées au niveau fondamental.

La résolution de l'équation de Schrödinger simplifiée par les approximations de Born-Oppenheimer et d'Hartree est effectuée en utilisant un modèle de chimie quantique *ab-initio* [54], [55], qui n'utilise que des constantes physiques fondamentales. Ces codes ont besoin qu'on leur précise la *méthode de calcul* et la *base de fonctions* à utiliser pour effectuer leur calcul. Ce choix va dépendre de l'ensemble d'atomes étudiés et de la précision voulue sur les caractéristiques de l'état fondamental.

### 4.3.1 Les bases de fonctions

Chaque fonction d'onde  $\phi_i$  solution de l'équation de Schrödinger définit une orbitale moléculaire du système [56]. Chaque orbitale moléculaire est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA),  $\chi_\mu$  :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu,i} \chi_\mu \quad (4.48)$$

où  $c_{\mu,i}$  est le coefficient d'expansion de l'orbitale atomique dans l'orbitale moléculaire  $\phi_i$ .

En chimie quantique, on définit une *base de fonctions* comme étant un ensemble de fonctions qui sert à modéliser les orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires sont alors représentées par des vecteurs composés des coefficients d'expansion des fonctions de la base. Chaque fonction de la base est équivalente à une orbitale atomique centrée sur le noyau. La base de fonctions la plus simple sera constituée d'autant d'orbitales atomiques qu'il y a d'électrons dans l'atome et forme la *base minimale*. Ces fonctions sont construites à partir d'orbitales atomiques solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, et forment des *orbitales de type Slater* (STO) définies par :

$$\chi = N Y_{lm}(\theta, \psi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (4.49)$$

où  $N$  est une constante de normalisation et les fonctions  $Y_{lm}$  sont les harmoniques sphériques. Ces fonctions exponentielles sont peu adaptées pour des systèmes de

plus de deux atomes. À leur place, pour les systèmes de plus de deux atomes, on utilisera des *orbitales de type gaussienne* (GTO) définies par :

$$\chi = N Y_{lm}(\theta, \psi) r^{2(n-1)-l} e^{-\xi r^2} \quad (4.50)$$

Ces fonctions sont moins précises que les *STO* pour représenter les orbitales atomiques en  $r = 0$  et en  $r \rightarrow \infty$ . Généralement, pour remplacer une *STO* on utilise une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes. La base est alors notée *STO-3G*. Les bases minimales ne sont pas assez précises pour représenter correctement les états fondamentaux.

Pour améliorer la précision des *bases minimales*, on augmente le nombre de fonctions utilisées pour définir les *orbitales moléculaires*. On découpe l'espace autour du noyau en plusieurs zones, au minimum 3 :

- la zone la plus proche du noyau, correspond aux *orbitales internes* et on utilise un nombre élevé,  $n$ , de fonctions *GTO* pour représenter les électrons les plus proches du noyau.
- la *zone de valence* est la zone la plus importante, car les électrons présents dans cette zone vont participer aux liaisons chimiques. Cette zone peut être découpée en sous-zones, *zone de valence interne* et *zone de valence externe* chacune décrite par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes. La zone de valence externe peut être aussi découpée en plusieurs couches, chacune représentée par une ou plusieurs fonctions *GTO*, pour obtenir une plus grande précision.

Pour permettre de privilégier une *direction* des atomes, on ajoute à la zone de valence des fonctions pour représenter les orbitales atomiques supérieures et ajouter de la flexibilité à la densité électronique. Ces fonctions sont appelées *fonctions de polarisation*.

- la zone éloignée du noyau ou *zone diffuse* est représentée par des fonctions de type gaussien qui vont décroître plus lentement que celles proches du noyau. Ces fonctions permettent de tenir compte des interactions à longues distances (*van der Waals*) et coulombiennes.

Ces bases étendues sont notées  $X\text{-}YZ\dots(+)\text{G}(d,p)$ , où  $X$  est le nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour représenter la couche interne,  $YZ\dots$  est le nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour chaque couche de la zone de valence,  $(+)$  correspond à un ensemble de fonctions de diffusion et  $(d,p)$  sont des fonctions de polarisation pour les orbitales  $d$  et  $p$ . Par exemple, la base 6-31G( $d,p$ ) est composée de :

- 6 fonctions gaussiennes pour représenter les orbitales internes,
- 3 fonctions gaussiennes pour représenter la zone de valence interne,
- 1 fonction gaussienne pour représenter la zone de valence externe,
- 1 fonction gaussienne pour représenter les orbitales de polarisation  $d$  et  $p$ .

### 4.3.2 Les méthodes de calcul

Le produit de Hartree (4.45) ne satisfait pas le principe d'*exclusion de Pauli* et l'inversion de deux électrons dans le produit Hartree ne change pas le signe du produit. Pour satisfaire le principe d'antisymétrie, on décompose la fonction d'onde électronique en un *déterminant de Slater* unique défini à partir des orbitales moléculaires  $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}$  :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = |\phi_1, \dots, \phi_N| \quad (4.51)$$

Cette représentation de la fonction d'onde électronique permet de définir la méthode Hartree-Fock (HF). D'après le principe variationnel, l'énergie associée à une fonction d'onde, définie comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la solution exacte de l'équation de Schrödinger (4.41). La meilleure solution de l'équation de Schrödinger électronique (4.46) correspond à celle ayant l'énergie associée la plus basse. La résolution de l'équation de Schrödinger électronique en utilisant la méthode HF consiste à minimiser l'énergie  $E$  associée à la fonction d'onde  $\psi$ . Cette minimisation est réalisée en faisant varier les coefficients d'expansion,  $c_{\mu,i}$ , des fonctions de la combinaison d'orbitales atomiques jusqu'à obtenir la combinaison correspondant à la solution ayant l'énergie associée la plus basse. *Plus l'énergie  $E$  est proche de l'énergie du niveau fondamental  $E_{gs_0}$ , meilleure est la fonction d'onde  $\psi$  représentant le système.*

La détermination de la solution correspondant à l'état fondamental, par la méthode HF, utilise un schéma itératif de minimisation de l'énergie  $E$  associée :

1. Un ensemble d'orbitales moléculaires  $\{\phi_i\}$  est choisi aléatoirement. À partir de cet ensemble, le potentiel répulsif effectif  $V^{\text{eff}}$  de la densité électronique est calculé.

2. L'équation de Schrödinger  $\hat{H}\psi = E\psi$  est résolue en faisant varier les coefficients d'expansion  $c_{\mu,i}$  des fonctions d'orbitales atomiques. La solution définit alors un nouvel ensemble d'orbitales moléculaires  $\{\phi_i\}_{\text{calc}}$ .
3. L'ensemble d'orbitales moléculaires calculé  $\{\phi_i\}_{\text{calc}}$  remplace celui choisi aléatoirement  $\{\phi_i\}$  et le potentiel répulsif effectif  $V^{\text{eff}}$  de la densité électronique est recalculé. Le schéma itératif reprend à l'étape 2 et continue ainsi jusqu'à ce que l'ensemble  $\{\phi_i\}_{\text{calc}}$  ne varie plus.

Ce type de méthode de résolution est basé sur la théorie du champ auto-consistant [54],[57]. La méthode de HF assimile la répulsion entre les électrons à un effet moyen de la densité électronique et non à un effet instantané entre paires d'électrons, la *corrélacion électronique*. Cette approximation conduit à surestimer l'énergie du niveau fondamental,  $E_{gs}$ , d'une valeur notée  $E_{\text{corr}}$ . L'énergie de corrélation électronique est donc définie comme étant la différence entre l'énergie exacte  $E_{gs\text{exacte}}$  et l'énergie du niveau fondamental obtenue par la méthode Hartree-Fock,  $E_{gs\text{HF}}$  :

$$E_{\text{corr}} = E_{gs\text{exact}} - E_{gs\text{HF}} \quad (4.52)$$

Les *méthodes post Hartree-Fock* vont estimer la valeur de cette énergie de corrélation électronique et corriger l'énergie du niveau fondamental obtenue par la méthode HF, pour s'approcher de l'énergie exacte  $E_{gs\text{exacte}}$  du niveau fondamental du système.

- **La théorie des perturbations de Møller-Plesset** (théorie de MP) : l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  est supposé être la combinaison d'un opérateur hamiltonien de HF,  $\hat{H}^{\text{HF}}$ , et un opérateur hamiltonien,  $\hat{H}'$ , correspondant à une perturbation du système. Cette perturbation rend compte de la corrélation électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{HF}} + \hat{H}' \quad (4.53)$$

Si la perturbation est faible, alors l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  est approximé par développement en série de Taylor de l'hamiltonien HF  $\hat{H}^{\text{HF}}$ . La précision de la représentation du système augmente avec l'ordre maximum du développement. La méthode de calcul *MP-X* correspond à une méthode de calcul utilisant la théorie MP avec un développement en série de Taylor à l'ordre  $X$ .

- **L'interaction des configurations** (CI) : les fonctions d'onde moléculaires  $\psi_{\text{HF}}$  sont supposées définir une configuration unique de la position des  $N$  électrons. Si un ou plusieurs électrons sont déplacés depuis des *orbitales moléculaires occupées* vers des *orbitales moléculaires virtuelles* (inoccupées),



alors une nouvelle configuration est créée. Cette nouvelle configuration correspond à celle définie par les fonctions d'onde moléculaires de HF et excitée  $X$  fois, où  $X$  correspond au nombre d'électrons déplacés vers des orbitales moléculaires virtuelles. La fonction d'onde doublement excitée (CID) s'écrit :

$$\Psi_{CID} = c_0 \psi_{\text{HF}} + \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{virt}} c_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (4.54)$$

Les configurations doublements excitées sont celles qui ont le plus d'importance dans l'expansion des CI. La méthode CI la plus couramment utilisée inclut une excitation simple et une excitation double (CISD) :

$$\Psi_{CISD} = c_0 \psi_{\text{HF}} + \underbrace{\sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} c_i^a \psi_i^a}_{\text{excitation simple}} + \underbrace{\sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{virt}} c_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab}}_{\text{excitation double}} \quad (4.55)$$

Les solutions sont obtenues en diagonalisant l'hamiltonien complet. Par conséquent, seules les excitations inférieures ou égales à deux électrons déplacés ont une solution non-nulle.

- **La théorie des clusters couplés** : la fonction d'onde exacte  $\Psi$  est supposée être égale à :

$$\Psi = e^{\hat{T}} \psi_{\text{HF}} \quad (4.56)$$

avec  $\hat{T}$  un opérateur défini comme la somme de  $n$  opérateurs :  $\hat{T} = \sum^n \hat{T}_i$ . Chaque opérateur,  $\hat{T}_i$  correspond à une configuration électronique avec  $i$  excitations électroniques. L'opérateur correspondant à une double excitation,  $\hat{T}_2$ , est le principal contributeur, donc on peut approximer l'opérateur  $\hat{T}$  par l'opérateur de double excitation  $\hat{T}_2$ . La fonction d'onde vaut alors :

$$\Psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \psi_{\text{HF}} = \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2^3}{3!} + \dots \right) \psi_{\text{HF}} \quad (4.57)$$

avec  $\hat{T}_2 = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab}$ . En ajoutant à l'opérateur  $\hat{T}_2$  l'opérateur  $\hat{T}_1$  d'une excitation simple, on obtient la méthode de calcul CCSD qui permet d'augmenter la précision du résultat de la fonction d'onde sans trop augmenter le temps de calcul.

**Les méthodes composites** Plus la représentation de chimie quantique est rigoureuse dans sa représentation des systèmes et plus elle est exigeante en temps de calcul, en mémoire et en taille de disques durs. Toutes les étapes des calculs ne

nécessitent pas la même précision dans la taille de la base et/ou dans la méthode de calcul. L'optimisation de la géométrie du système nécessite des bases plus petites et des méthodes de calcul post Hartree-Fock d'ordre moins important que celles nécessaires pour obtenir des énergies précises. Partant de ce constat, les *méthodes composites* ont été développées. Ces méthodes correspondent à des algorithmes de calcul qui permettent d'obtenir des résultats précis sur la détermination des énergies. Ces algorithmes effectuent un certain nombre de calculs en utilisant différentes méthodes avec différentes bases, dont le niveau de précision est limité, pour appliquer une somme de corrections représentant la corrélation électronique. Cette approche donne des résultats équivalents à ceux obtenus avec les méthodes de calcul et les bases les plus précises, mais pour un temps de calcul plus court. La *méthode composite G2*, utilisée pour les calculs sur les fragments du propane, est décrite par l'algorithme suivant :

1. La géométrie est optimisée en utilisant la méthode et la base *HF/6-31G(d)* puis l'énergie vibrationnelle de point zéro (E-ZPV) est calculée.
2. La géométrie HF est à nouveau optimisée pour les étapes suivantes en utilisant la méthode et la base *MP2/6-31G(d)*.
3. L'énergie du niveau fondamental est calculée en utilisant la méthode et la base *MP4/6-311G(d,p)*.
4. La correction énergétique des fonctions de diffusion  $\Delta E_{\text{diff}}$  est calculée par :

$$\Delta E_{\text{diff}} = E[\text{MP4/6} - 311 + \text{G(d, p)}] - E[\text{MP4/6} - 311\text{G(d, p)}].$$

5. Une correction énergétique pour un second ensemble de fonctions de polarisation  $\Delta E_{2^{\text{nd}}\text{pol}}$  est calculée par :

$$\Delta E_{2^{\text{nd}}\text{pol}} = E[\text{MP4/6} - 311\text{G(2df, p)}] - E[\text{MP4/6} - 311\text{G(d, p)}].$$

6. Une correction énergétique de la corrélation électronique  $\Delta E_{\text{correl}}$  précise est calculée par :

$$\Delta E_{\text{correl}} = E[\text{QCISD(T)/6} - 311 + \text{G(d, f)}] - E[\text{MP4/6} - 311\text{G(d, p)}].$$

7. Une correction énergétique pour un troisième ensemble de fonctions de polarisation  $\Delta E_{3^{\text{eme}}\text{pol}}$  est calculée par :

$$\begin{aligned} E_{3^{\text{eme}}\text{pol}} = & E[\text{MP2/6} - 311 + \text{G(3df, 2p)}] - E[\text{MP2/6} - 311\text{G(2df, p)}] \\ & - E[\text{MP2/6} - 311 + \text{G(d, p)}] - E[\text{MP2/6} - 311\text{G(d, p)}]. \end{aligned}$$

8. Une correction empirique pour diminuer les écarts sur les énergies d'atomi-  
sation :  $\Delta E_{\text{atom}}$  est calculée par :  $\Delta E_{\text{atom}} = 0.00481 \times (\text{nombre d'électrons de}$   
valence appariés)  $- 0.00019 \times (\text{nombre d'électrons de valence non-appariés})$ .
9. L'énergie fondamentale corrigée  $E(G2)$  est calculée par :  $E(G2) = 0.8929 \times$   
( $E - \text{ZPV}$ ) +  $\Delta E_{\text{diff}}$  +  $\Delta E_{2^{\text{nd}}\text{pol}}$  +  $\Delta E_{\text{correl}}$  +  $\Delta E_{3^{\text{eme}}\text{pol}}$  +  $\Delta E_{\text{atom}}$ .

### 4.3.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité — DFT

La fonction d'onde  $\Psi$  définie par le *déterminant de Slater* (ou le *produit d'Hartree*) dépend des  $N$  électrons. Il s'agit donc d'une fonction de  $3N$  dimensions. L'interaction répulsive inter-électronique est considérée comme un effet moyen de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Cette densité électronique à une position donnée,  $\mathbf{r}$ , de l'espace dépend de la probabilité qu'un ensemble de  $N$  électrons ait les coordonnées  $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ . Elle est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.58)$$

où  $\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$  est la probabilité que l'électron de la fonction d'onde individuelle  $\psi_i(\mathbf{r})$  soit aux coordonnées  $\mathbf{r}$ . Le facteur 2 permet de tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. On a alors une fonction,  $n(\mathbf{r})$ , qui ne dépend que de 3 coordonnées et qui permet d'obtenir les mêmes informations que celles provenant de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approche est appelée *théorie de la fonctionnelle de la densité* [58] et repose sur deux théorèmes mathématiques démontrés par Kohn et Hohenberg [59], [60].

**Théorème 1.** *L'énergie du niveau fondamental de l'équation de Schrödinger est une fonctionnelle unique de la densité électronique.*

L'énergie du niveau fondamental,  $E_{gs}$ , s'exprime comme  $E[n(\mathbf{r})]$  et la densité électronique du niveau fondamental détermine à elle seule l'énergie et la fonction d'onde du niveau fondamental. La solution de l'équation de Schrödinger dépend donc d'une fonction à 3 dimensions.

**Théorème 2.** *L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, la densité  $n(\mathbf{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger.*

La fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire comme :

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}] + E'[\{\psi_i\}] \quad (4.59)$$

où l'énergie  $E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}]$  est composée de 4 termes contributifs :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{connu}}[\{\psi_i\}] = & \underbrace{\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r}}_{\text{énergies cinétiques électroniques}} + \underbrace{\int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}_{\text{interactions coulombiennes entre noyaux et électrons}} \\
 & + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'}_{\text{interactions coulombiennes entre paires d'électrons}} + E_{\text{ion}}
 \end{aligned} \tag{4.60}$$

où  $E_{\text{ion}}$  correspond aux interactions coulombiennes entre les paires de noyaux. L'énergie de corrélation électronique est égale à la fonctionnelle  $E'[\{\psi_i\}]$ . Trouver la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  correspondant à l'état du niveau fondamental revient à résoudre un ensemble d'équations, une par électron :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{4.61}$$

où  $V$ ,  $V_{\text{H}}$ ,  $V'$  sont trois potentiels. Le potentiel  $V_{\text{H}}$  décrit la répulsion coulombienne entre l'électron et la densité électronique totale,  $V'$  correspond à une fonctionnelle dérivée de l'énergie de corrélation électronique, qui est dérivée de celle d'un gaz électronique uniforme à densité électronique,  $n(\mathbf{r})$ , constante :  $V'(\mathbf{r}) = V'_{\text{gaz électron}}[n(\mathbf{r})]$ .

La résolution de cet ensemble d'équations pour un électron unique dépend de la valeur de la densité électronique. Cependant, la densité électronique est déterminée par la solution pour chaque électron du système. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un schéma itératif pour obtenir les solutions de cet ensemble d'équations :

1. La densité électronique  $n_{\text{init}}(\mathbf{r})$  est choisie aléatoirement.
2. L'ensemble d'équations (4.61) est résolu en utilisant cette valeur de la densité électronique et on obtient un ensemble de fonctions d'onde mono-électroniques  $\{\psi_i\}(\mathbf{r})$ .
3. La densité électronique  $n(\mathbf{r})$  est calculée en utilisant cet ensemble de fonctions d'onde :  $n_{\text{DFT}} = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$ .
4. La densité électronique calculée,  $n_{\text{DFT}}(\mathbf{r})$ , est comparée à la densité initiale. Si elles sont identiques, alors la densité électronique  $n_{\text{DFT}}(\mathbf{r})$  correspond à la densité électronique du niveau fondamental et est utilisée pour déterminer l'énergie du niveau fondamental,  $E_{gs}$ . Si elles sont différentes, la valeur calculée,  $n_{\text{DFT}}$ , remplace la valeur,  $n_{\text{init}}$ , et le calcul reprend à l'étape 2 du schéma itératif.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit le modèle statistique MMMC, utilisé pour la modélisation de la fragmentation, et les concepts qui gouvernent les calculs des probabilités d'occurrence des partitions. Nous avons présenté les modifications effectuées pour que le modèle puisse être utilisé pour modéliser la fragmentation de molécules, notamment le nouvel algorithme développé pour générer toutes les partitions possibles issues de la fragmentation d'une molécule. Pour cela, il a fallu développer une méthode récursive utilisant un graphe, représentant le squelette de la molécule. Nous avons présenté ensuite les concepts théoriques de chimie quantique permettant de réaliser les calculs *ab-initio* nécessaires pour obtenir les propriétés des fragments indispensables au modèle MMMC pour réaliser ses calculs, ainsi que les différentes méthodes pouvant servir à réaliser ces calculs *ab-initio*.

Dans le chapitre suivant, on s'attachera à présenter les différentes propriétés des molécules obtenues pour différentes méthodes de calcul. Une fois déterminée la méthode fournissant les meilleures propriétés, nous présenterons et commenterons les résultats de probabilités d'occurrence calculés par le modèle MMMC pour des molécules de propane et de propène et nous les comparerons aux résultats expérimentaux.

# Chapitre 5

---

## Résultats du modèle et comparaison avec les expériences

---

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de fragmentation obtenus grâce au modèle MMMC pour deux molécules organiques : le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et le propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). La première partie de ce chapitre est consacrée à la constitution de la base de données des propriétés physiques de tous les fragments possibles. On s'intéressera notamment aux effets du choix de la base de fonctions, utilisées pour décrire les orbitales atomiques, et de la méthode de calcul, sur les propriétés obtenues par les calculs *ab-initio*. En comparant les propriétés des fragments obtenues (géométrie d'équilibre et énergie du niveau fondamental) avec les valeurs trouvées dans la littérature, on peut déterminer quel couple méthode de calcul/base de fonctions est le mieux adapté pour calculer les propriétés des fragments. La seconde partie du chapitre est consacrée aux probabilités d'occurrence des partitions obtenues pour la fragmentation du propane et du propène et à leur comparaison avec les rapports de branchement et mécanismes de décomposition décrits dans la littérature et les expériences utilisant des plasmas non-thermiques d'azote.

### 5.1 La constitution de la base de données pour le modèle

L'étude de la fragmentation du propane en utilisant notre modèle statistique microcanonique nécessite de connaître les propriétés (énergétiques et structurales) des 46 fragments possibles, 69 fragments en tenant compte de l'existence d'états singulets ( $S_e = 1$ ) et triplets ( $S_e = 3$ ) pour certains fragments. En ajoutant la possibilité d'avoir des fragments cycliques, il y a alors 82 fragments.

Pour obtenir les propriétés de ces 82 fragments, deux méthodes de calcul sont utilisées :

- la méthode **b3lyp**, aussi utilisée dans le cas des agrégats de carbone [50] et qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, section 4.3.3),
- la méthode composite **G2**, qui utilise différentes méthodes de calcul basées sur la théorie *Hartree-Fock* pour corriger les erreurs dues aux approximations de la théorie (section 4.3.2).

La méthode **b3lyp** nécessite de plus qu'on précise la base de fonctions à utiliser pour représenter les orbitales atomiques dans les calculs. Deux bases de fonctions sont comparées :

- **6-311+G\***, utilisée dans le cas des agrégats de carbone [50]. Cette base est constituée de six fonctions gaussiennes pour représenter la *couche interne*, trois fonctions gaussiennes pour représenter la *zone de valence interne* et deux fonctions gaussiennes pour la *zone de valence externe*. Un ensemble de fonctions diffuses, qui permettent de tenir compte des interactions à distance dans la molécule, et des fonctions de polarisation pour les atomes plus lourds que l'hydrogène sont ajoutées aux 11 fonctions gaussiennes.
- **6-311++G\*\***, des fonctions diffuses et des fonctions de polarisation de l'hydrogène sont ajoutées aux fonctions constituant la base **6-311+G\***.

### 5.1.1 Effets de la méthode de calcul et de la base de fonctions sur la géométrie d'équilibre

Les tableaux 5.1 et 5.2 regroupent les géométries d'équilibre (distances et angles inter-atomes) obtenues par calcul et celles issues de la littérature, pour plusieurs fragments. De manière générale, l'écart entre les distances inter-atomiques calculées et théoriques est très faible ( $< 4.5\%$ ) pour l'ensemble des méthodes de calcul et des bases de fonctions utilisées. La même tendance est observée pour les angles inter-atomiques. Ces géométries d'équilibre, obtenues par calcul, ont un accord avec les géométries théoriques satisfaisant pour que les énergies du niveau fondamental, qui leurs sont associées, soient considérées comme exactes et représentatives de l'état fondamental de chaque fragment.

fragment	méthode	$r_{1-2}$ (Å)	$r_{1-3}$ (Å)	$r_{1-4}$ (Å)	$r_{1-5}$ (Å)	$r_{2-6}$ (Å)	$r_{2-7}$ (Å)	$r_{2-8}$ (Å)	$r_{2-9}$ (Å)	$r_{9-10}$ (Å)	$r_{9-11}$ (Å)	$r_{9-12}$ (Å)
radical méthyle $\text{CH}_3$	b3lyp/6-311+G*	1.081	1.081	1.081								
	b3lyp/6-311++G**	1.086	1.086	1.086								
	G2	1.078	1.078	1.078								
	expérience[61]	1.079	1.079	1.079								
radical éthylnyle $\text{CH}\equiv\text{C}$	b3lyp/6-311+G*	1.204	1.066									
	b3lyp/6-311++G**	1.203	1.065									
	G2	1.272	1.071									
	expérience[62]	1.217	1.047									
acétylène $\text{CH}=\text{CH}$	b3lyp/6-311+G*	1.200	1.066			1.066						
	b3lyp/6-311++G**	1.199	1.063			1.063						
	G2	1.216	1.066			1.066						
	expérience[62]	1.203	1.063			1.063						
vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}$	b3lyp/6-311+G*	1.306	1.095	1.089		1.081						
	b3lyp/6-311++G**	1.306	1.094	1.088		1.080						
	G2	1.287	1.091	1.086		1.080						
	expérience[62]	1.316	1.085	1.085		1.080						
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	b3lyp/6-311+G*	1.329	1.086	1.086		1.086	1.086					
	b3lyp/6-311++G**	1.329	1.085	1.085		1.085	1.085					
	G2	1.335	1.085	1.085		1.085	1.085					
	expérience[61]	1.339	1.086	1.086		1.086	1.086					
éthane $\text{CH}_3-\text{CH}_3$	b3lyp/6-311+G*	1.529	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094				
	b3lyp/6-311++G**	1.531	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094				
	G2	1.535	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094				
	expérience[61]	1.536	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091				
radical allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	b3lyp/6-311+G*	1.384	1.085	1.083		1.089			1.384	1.085	1.083	
	b3lyp/6-311++G**	1.384	1.085	1.083		1.088			1.384	1.085	1.083	
	G2	1.377	1.084	1.082		1.088			1.377	1.084	1.082	
	expérience[63]	1.428	1.069	1.069		1.069			1.428	1.069	1.069	
propène $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	b3lyp/6-311+G*	1.500	1.096	1.096	1.093	1.089			1.331	1.085	1.087	
	b3lyp/6-311++G**	1.500	1.096	1.096	1.093	1.089			1.331	1.084	1.086	
	G2	1.500	1.095	1.095	1.093	1.089			1.330	1.085	1.086	
	expérience[61]	1.488	1.090	1.090	1.093	1.086			1.353	1.084	1.082	
propane $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	b3lyp/6-311+G*	1.531	1.095	1.095	1.094	1.097	1.097		1.531	1.095	1.095	1.094
	b3lyp/6-311++G**	1.532	1.095	1.095	1.094	1.096	1.096		1.532	1.095	1.095	1.094
	G2	1.524	1.093	1.093	1.094	1.096	1.096		1.524	1.093	1.093	1.094
	expérience[64]	1.526	1.089	1.089	1.094	1.096	1.096		1.526	1.089	1.089	1.094

Tab. 5.1 – Géométrie d'équilibre de différents fragments de type  $\text{C}_n\text{H}_m$  : distances inter-atomiques théoriques pour 3 méthodes de calcul *ab-initio* et expérimentales.



### 5.1.2 Effets de la méthode et de la base de fonctions sur la détermination de l'énergie du niveau fondamental

Les énergies du niveau fondamental de certains fragments obtenues par calcul et données par la littérature sont regroupées dans le tableau 5.4. L'écart entre les énergies expérimentales de référence et celles obtenues par calcul *ab-initio* montre une surestimation de l'énergie du niveau fondamental dans les calculs *ab-initio*. L'écart entre les énergies expérimentales de référence et celles obtenues avec la méthode **b3lyp**, quelque soit la base de fonctions, est inférieur à 0.1%, tandis qu'il est compris entre 0.15% et 0.25% pour celles issues de la méthode composite **G2**. L'ajout de la polarisation de l'hydrogène dans la base **6-311++G\*\*** permet de rapprocher la valeur obtenue pour l'énergie du niveau fondamental de la valeur théorique. Le tableau 5.4 présente les énergies de liaison minimales des fragments. Ces énergies sont obtenues en calculant l'énergie de dissociation de chaque partition possible d'une molécule. L'énergie de dissociation est égale à la différence entre l'énergie du niveau fondamental de la molécule et de la somme de celles des fragments de la partition. L'énergie de liaison minimale correspond à l'énergie de dissociation la plus basse parmi toutes celles possibles. Le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenu pour les énergies de liaisons données par la méthode composite **G2**.

Les effets des propriétés des fragments sur les probabilités calculées par le modèle MMMC pour le propane et le propène sont représentés respectivement sur les figures 5.1 et 5.2. On remarque que l'effet de la base de fonction ou de la méthode de calcul est peu significatif sur les probabilités d'occurrence pour des énergies d'excitation inférieures à 10 eV. Au-delà, des différences notables sont visibles et la probabilité d'occurrence ainsi que l'intervalle d'énergie dans lequel une partition apparaît varient. Ces écarts sont maximum dans l'intervalle d'énergie allant de 20 à 30 eV. Les partitions dominantes dépendent de la méthode de calcul utilisée (b3lyp/6-311++G\*\* et G2), notamment pour la fragmentation du propane. Les mêmes types de dissemblances, pour à peu près les mêmes intervalles d'énergie, sont aussi visibles pour la fragmentation du propène.

## 5.2 Résultats de la fragmentation pour le propane et le propène

### 5.2.1 Diagramme de fragmentation du propane

La fragmentation du propane met en jeu 95 voies possibles, dont 10 auront une probabilité d'occurrence nulle sur tout l'intervalle d'énergie. Cette probabil-

fragment	méthode	$A_{3-1-2}$	$A_{4-1-2}$	$A_{5-1-2}$	$A_{6-2-1}$	$A_{7-2-1}$	$A_{8-2-1}$	$A_{9-2-1}$	$A_{10-9-2}$	$A_{11-9-2}$	$A_{12-9-2}$
radical méthyle $\text{CH}_3$	b3lyp/6-311+G*	120.0°	120.0°								
	b3lyp/6-311++G**	120.0°	120.0°								
	G2	120.0°	120.0°								
	expérience[61]	120.0°	119.9°								
acétylène $\text{CH}=\text{CH}$	b3lyp/6-311+G*	180.0°			180.0°						
	b3lyp/6-311++G**	180.0°			180.0°						
	G2	180.0°			180.0°						
	expérience[62]	179.9°			179.9°						
vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}$	b3lyp/6-311+G*	122.0°	122.3°		139.8°						
	b3lyp/6-311++G**	121.9°	122.2°		138.8°						
	G2	—	—		—						
	expérience[62]	121.5°	121.5°		137.3°						
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	b3lyp/6-311+G*	121.8°	121.8°		121.8°	121.8°					
	b3lyp/6-311++G**	121.7°	121.7°		121.7°	121.7°					
	G2	—	—		—	—					
	expérience[61]	121.2°	121.2°		121.2°	121.2°					
éthane $\text{CH}_3-\text{CH}_3$	b3lyp/6-311+G*	111.5°	111.5°	111.5°	111.5°	111.5°	111.5°				
	b3lyp/6-311++G**	111.4°	111.4°	111.4°	111.4°	111.4°	111.4°				
	G2	—	—	—	—	—	—				
	expérience[61]	110.9°	110.9°	110.9°	110.9°	110.9°	110.9°				
radical allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	b3lyp/6-311+G*	121.3°	121.6°		117.5°			125.2°	121.3°	121.6°	
	b3lyp/6-311++G**	121.1°	121.5°		117.4°			125.1°	121.1°	121.5°	
	G2	—	—		—			—	—	—	
	expérience[63]	117.7°	117.7°		120.9°			124.6°	117.7°	117.7°	
propène $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	b3lyp/6-311+G*	111.2°	111.2°	111.8°	115.9°			125.4°	121.7°	121.8°	
	b3lyp/6-311++G**	111.0°	111.0°	111.6°	116.0°			125.3°	121.6°	121.6°	
	G2	—	—	—	—			—	—	—	
	expérience[61]	111.0°	111.0°	111.5°	115.9°			124.8°	121.6°	121.7°	
propane $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	b3lyp/6-311+G*	111.3°	111.3°	111.6°	109.4°	109.4°		113.0°	111.3°	111.3°	111.6°
	b3lyp/6-311++G**	111.1°	111.1°	111.5°	109.4°	109.4°		113.0°	111.1°	111.1°	111.6°
	G2	111.3°	111.3°	111.6°	109.4°	109.4°		113.0°	111.3°	111.3°	111.6°
	expérience[64]	111.8°	111.8°	110.6°	109.5°	109.5°		112.4°	111.8°	111.8°	110.6°

Tab. 5.2 – Géométrie d'équilibre de différents fragments de type  $\text{C}_n\text{H}_m$  : angles inter-atomiques théoriques pour 3 méthodes de calcul *ab-initio* et expérimentaux.

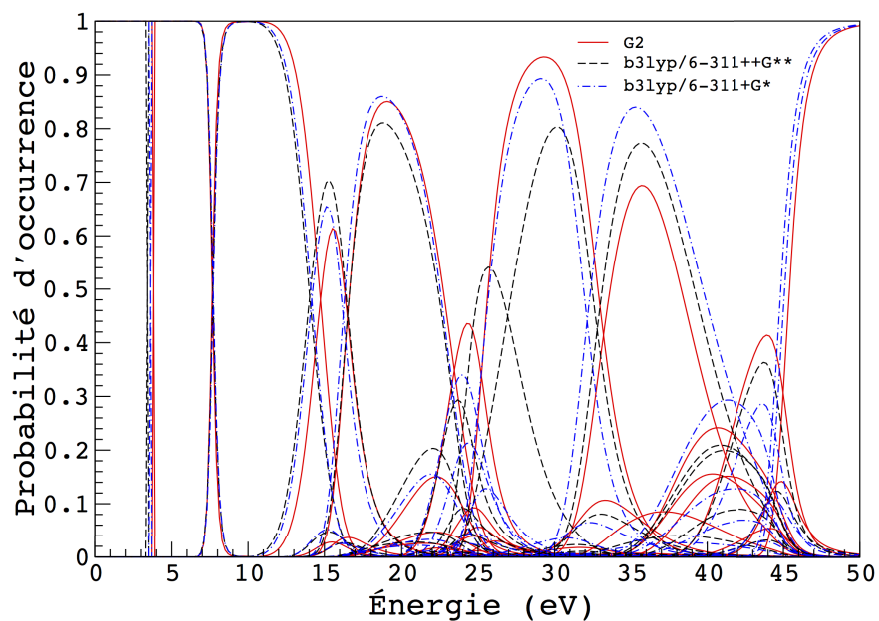


Fig. 5.1 – Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation pour les 3 bases de propriétés.

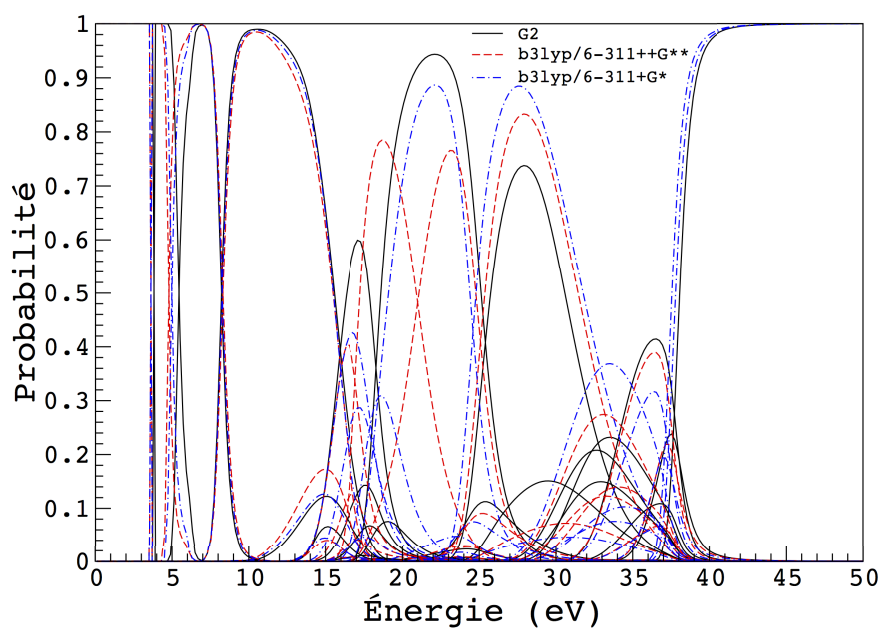


Fig. 5.2 – Probabilité d'occurrence des partitions du propène en fonction de l'énergie d'excitation pour les 3 bases de propriétés.

Molécule	ED <sub>6-311+G*</sub> (eV)	ED <sub>6-311++G**</sub> (eV)	ED <sub>G2</sub> (eV)	ED <sub>ref</sub> (eV)[65]	Fragments
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3.5076	3.4424	3.8967	3.8379	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	3.5618	3.5840	3.8206	3.8244	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> /H
CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2.4084	2.4353	2.4299	2.4635	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> /H
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	3.6355	3.5676	3.9104	3.9114	CH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	1.5918	1.6055	1.4885	1.5702	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> /H
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	4.5879	4.6206	4.8328	4.8110	CH <sub>2</sub> CH/H
CH <sub>2</sub> =CH	1.6465	1.6519	1.4993	1.5173	CHCH/H
CH≡CH	5.6462	5.7307	5.8286	5.7812	CHC/H
CH≡C	4.8381	4.9033	4.6614	5.4918 <sup>[66]</sup>	C <sub>2</sub> /H
CH <sub>3</sub>	4.7130	4.7429	4.8163	4.7935	CH <sub>2</sub> /H

Tab. 5.3 – Énergies de dissociation minimales calculées et expérimentale de plusieurs fragments.

ité nulle s'explique par l'existence d'un poids nul dans le produit qui définit le poids microcanonique,  $w$ , de la partition. De manière générale, les diagrammes de fragmentation sont constitués de nombreuses partitions, la majorité aura une probabilité d'occurrence extrêmement faible mais non-nulle (Fig. 5.3). Les courbes des toutes les partitions se ressemblent, on observe une montée très rapide suivie d'une descente lente. Le paramètre critique semble être la valeur de l'énergie d'excitation. Proche de la valeur de dissociation de la partition, la probabilité sera la plus forte. Elle diminue ensuite à mesure que l'énergie résiduelle, à répartir sur les niveaux vibrationnels et en énergie cinétique des fragments, augmente.

### 5.2.1.1 Comparaison des résultats pour les deux expressions de $w_{comb}$

La comparaison du diagramme de fragmentation du propane, obtenu grâce à l'algorithme de génération de toutes les partitions possibles à partir du graphe de la molécule parent, (Fig. 5.4) à celui obtenu grâce à une génération combinatoire de toutes les partitions possibles (Fig. 4.2), montre que les partitions dominantes sur l'intervalle de 0 à 9 eV, ne sont pas les mêmes. Avec l'algorithme combinatoire les principaux fragments composants les partitions sont le méthane, CH<sub>4</sub>, un nombre variable de molécules de dihydrogène, H<sub>2</sub>, et la chaîne carbonée hydrogénée complémentaire pour respecter la conservation de la masse. Le méthane et l'hydrogène sont des fragments issus de mécanismes de recombinaison, ils sont donc absents du diagramme de la figure 5.4. L'approche algorithmique reposant sur la théorie des graphes pour générer les partitions possibles exclut les pro-

Nom	Formule	E + ZPE <sub>1</sub>	E + ZPE <sub>2</sub>	E + ZPE <sub>3</sub>	E + ZPE <sub>ref</sub> <sup>[67]</sup>	ΔE <sub>1</sub>	ΔE <sub>2</sub>	ΔE <sub>3</sub>
propane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-119.067	-119.078	-119.856	-119.174	0.107	0.096	0.318
propène	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-117.857	-117.866	-117.647	-117.941	0.084	0.074	0.294
radical allyle	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-117.224	-117.232	-117.006	-117.294	0.071	0.063	0.288
éthane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	-79.774	-79.782	-79.631	-79.850	0.076	0.068	0.219
radical éthyle	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	-79.118	-79.126	-79.970	-79.179	0.061	0.053	0.209
éthylène	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-78.558	-78.565	-78.416	-78.611	0.053	0.046	0.209
vinyle	CH <sub>2</sub> =CH	-77.882	-77.888	-77.734	-77.926	0.044	0.039	0.191
acétylène	CH≡CH	-77.324	-77.330	-77.186	-77.352	0.028	0.022	0.166
radical éthynyle	CH≡C	-76.615	-76.618	-76.458	-76.629	0.014	0.011	0.171
radical méthyle	CH <sub>3</sub>	-39.820	-39.826	-39.745	-39.850	0.010	0.012	0.079

Tab. 5.4 – Les énergies E + ZPE<sub>1</sub>, E + ZPE<sub>2</sub>, E + ZPE<sub>3</sub> et E + ZPE<sub>ref</sub> sont exprimées en Hartree et proviennent de calculs *ab-initio* utilisant respectivement les méthodes 6-311+G\*, 6-311++G\*\* et G2. La grandeur ΔE<sub>1</sub> est la différence entre les énergies E + ZPE<sub>1</sub> et E + ZPE<sub>ref</sub>, ΔE<sub>2</sub> est la différence entre les énergies E + ZPE<sub>2</sub> et E + ZPE<sub>ref</sub> et ΔE<sub>3</sub> est la différence entre les énergies E + ZPE<sub>3</sub> et E + ZPE<sub>ref</sub>. Ces trois grandeurs sont exprimées en Hartree.

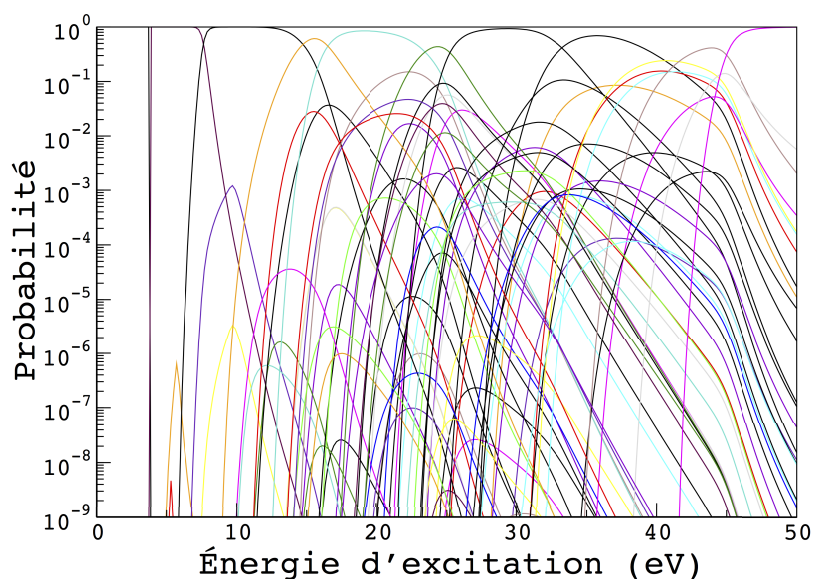


Fig. 5.3 – Logarithme de la probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode **G2**.

cessus de recombinaison du mécanisme de génération. On ne considère que les partitions résultant de la rupture d'une ou plusieurs liaisons. Une seconde différence est notable, la fragmentation du propane dans la figure 4.2 débute dès 0.5 eV et sur l'intervalle de 0 à 9 eV quatre autres partitions auront une probabilité d'occurrence significative (maximum  $> 40\%$ ), tandis que sur la figure 5.4, la fragmentation débute seulement au-delà de 3.5 eV et deux autres partitions seulement auront une probabilité d'occurrence quasi-certaine ( $\simeq 100\%$ ) sur l'intervalle de 0 à 9 eV. Cette différence majeure s'explique grâce au bilan énergétique d'un mécanisme de dissociation/recombinaison. La rupture d'une liaison covalente nécessite un apport d'énergie (endothermique), tandis que la formation d'une liaison libère de l'énergie (exothermique). Le bilan énergétique global du mécanisme de dissociation/recombinaison sera donc inférieur à l'énergie nécessaire pour rompre une liaison. De plus, la recombinaison conduit à former des fragments très stables comme  $\text{CH}_4$  ou  $\text{H}_2$ , cela diminue fortement l'énergie de dissociation totale du mécanisme.

Les probabilités d'occurrence des 95 voies possibles, calculées en utilisant la base des propriétés construite à l'aide de la méthode G2, sont représentées en fonction de l'énergie d'excitation, sur la figure 5.4. La fragmentation du propane débute à une énergie d'excitation de 3.7 eV pour créer la partition constituée de deux fragments  $\text{CH}_3\text{CH}_2/\text{CH}_3$ . Cette voie de fragmentation est la voie dominante ( $> 50\%$ ) jusqu'à une énergie d'excitation de 7.5 eV. La partition résultant de la rupture d'une liaison

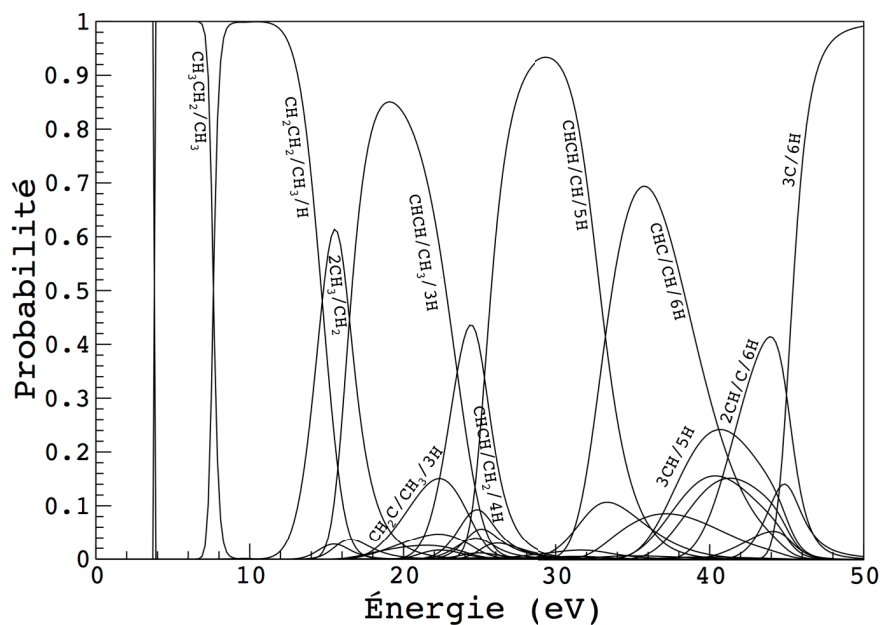


Fig. 5.4 – Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode **G2**.

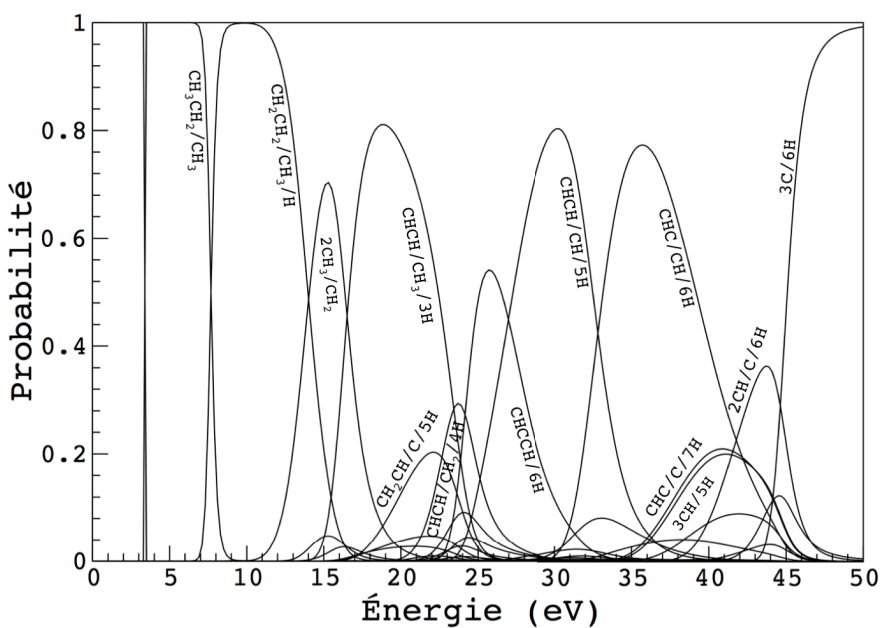


Fig. 5.5 – Probabilité d'occurrence des partitions du propane en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode **b3lyp/6-311++G\*\***.

C–H unique est extrêmement rare. La probabilité d’occurrence est au maximum de  $5 \times 10^{-7}\%$  à 5.3 eV pour un hydrogène du groupe méthyle et de  $6 \times 10^{-5}\%$  à 5.7 eV pour un hydrogène du groupe  $\text{CH}_2$ . Les énergies de dissociation respectives de ces deux partitions sont de 4.39 eV pour le groupe méthyle et 4.27 eV pour le groupe  $\text{CH}_2$ . Ces valeurs sont très supérieures à l’énergie de dissociation de la partition  $\text{CH}_3\text{CH}_2/\text{CH}_3$  qui est seulement de 3.82 eV. Cet écart important montre qu’il est plus simple de rompre une liaison C–C qu’une liaison C–H, alors que si on produit plutôt du  $\text{CH}_3$  que H, l’encombrement spatiale des fragments augmente la probabilité de recouvrement. Le facteur dominant semble être la valeur de l’énergie de dissociation. Pour l’intervalle de 7.5 à 14.5 eV, la voie de fragmentation dominante est constituée de trois fragments,  $\text{CH}_2\text{CH}_2/\text{CH}_3/\text{H}$ . Entre les énergies 14.5 et 16.3 eV, la voie majeure comporte trois fragments,  $2\text{CH}_3/\text{CH}_2$  provenant de la rupture des liaisons carbone-carbone, avec une probabilité maximale de 62%. Elle est accompagnée de deux voies mineures de fragmentation (probabilité  $\leq 5\%$ ). De 16.3 à 22.7 eV, la fragmentation du propane se divise entre deux voies composées de 5 fragments, une voie majeure  $\text{CHCH}/\text{CH}_3/3\text{H}$ , avec une probabilité maximale de 85%, et une voie mineure  $\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/3\text{H}$ , avec une probabilité maximale de 15%. Entre 25.7 et 32.9 eV, la voie majeure de fragmentation est composée de 7 fragments,  $\text{CHCH}$ ,  $\text{CH}$  et 5 H avec une probabilité maximale de 93%. Ce résultat s’explique dans la courbe de multiplicité de la figure 5.10. En effet, autour de 30 eV on note qu’une partition de multiplicité 7 domine les autres. Trois voies de fragmentation, plus importantes que les autres, se succèdent et se superposent entre 32.9 et 45.4 eV :  $\text{CHC}/\text{CH}/6\text{H}$ , avec une probabilité maximale de 69.4% à 35.7 eV,  $3\text{CH}/5\text{H}$ , avec une probabilité maximale de 24.2% à 40.7 eV et  $2\text{CH}/\text{C}/6\text{H}$ , avec une probabilité maximale de 41.4% à 43.7 eV. Ces trois voies s’accompagnent de nombreuses voies de fragmentations mineures, notamment des voies  $\text{CHC}/\text{C}/7\text{H}$  et  $\text{C}_2/\text{CH}/7\text{H}$ . Enfin, la dissociation complète devient dominante ( $> 50\%$ ) à partir d’une énergie d’excitation de 45.4 eV

Le diagramme de fragmentation du propane obtenu en utilisant la base de propriétés construite à l’aide de la méthode b3lyp/6-311++G\*\* est représenté sur la figure 5.5. Les résultats obtenus sont très proches de ceux décrits précédemment. Cependant certaines différences sont à noter. Entre les deux diagrammes, la différence majeure est la présence pour la méthode b3lyp/6-311++G\*\* d’une voie de fragmentation majoritaire ( $> 50\%$ ) en plus,  $\text{CHCCH}/6\text{H}$ , pour une énergie d’excitation comprise entre 25.1 et 26.7 eV. Cette voie est très minoritaire ( $< 0.1\%$ ) si on utilise les propriétés obtenues par la méthode G2. Les énergies de dissociation pour la voie  $\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{\Delta E} \text{CHCCH} + 6\text{H}$  sont :



$\Delta E$ (en eV)	G2	b3lyp/6-311++G**
CHCCH (singulet)	-20.51	-20.14
CHCCH (triplet)	-20.10	-19.47

et les énergies de dissociation minimales de CHCCH( $\rightarrow$ CHCC + H) valent :

$E_{D_{min}}$ (en eV)	G2	b3lyp/6-311++G**
CHCCH (singulet)	96.0	94.3
CHCCH (triplet)	107.1	112.5

donc l'état triplet du fragment CHCCH est particulièrement stable pour la méthode de calcul b3lyp/6-311++G\*\* et sa "formation" coûte moins en énergie (-19.47 eV). Si on interdit dans le code l'apparition de l'état singulet de CHCCH, les diagrammes de fragmentation (Figs. 5.6 et 5.7) ne sont pas modifiés quelque soit la base utilisée. Maintenant, si on interdit l'apparition de l'état triplet de CHCCH, le diagramme de fragmentation (Fig. 5.8) obtenu avec la base G2 n'est pas modifié. Par contre, pour le diagramme de fragmentation obtenu avec la base b3lyp/6-311++G\*\* (Fig. 5.9) la partition CHCCH/6 H disparaît. Les autres différences sont :

- la voie  $2\text{CH}_3/\text{CH}_2$ , correspondant à la rupture des deux liaisons carbone-carbone, a une probabilité plus importante (70.3%).
- Les voies  $\text{CH}_2\text{CH}/\text{C}/5\text{H}$  et  $\text{CHCH}/\text{CH}_2/4\text{H}$  deviennent non négligeables avec respectivement une probabilité maximale de 20.3% à 22.1 eV et de 29.3% à 23.7 eV.
- Les deux voies composées de 7 fragments ( $\text{CHCH}/\text{CH}/5\text{H}$ ) et de 8 fragments ( $\text{CHCH}/\text{C}/6\text{H}$ ), ont leur probabilité d'occurrence qui diminue avec respectivement un maximum de 80.3% à 30.4 eV et 77.3% à 35.7 eV.

On compare maintenant à la convolution entre la multiplicité et l'énergie d'excitation, c'est-à-dire au nombre de fragments composant une partition en fonction de l'énergie, pour les deux méthodes de calcul (G2 : Fig.5.10 et b3lyp/6-311++G\*\* :

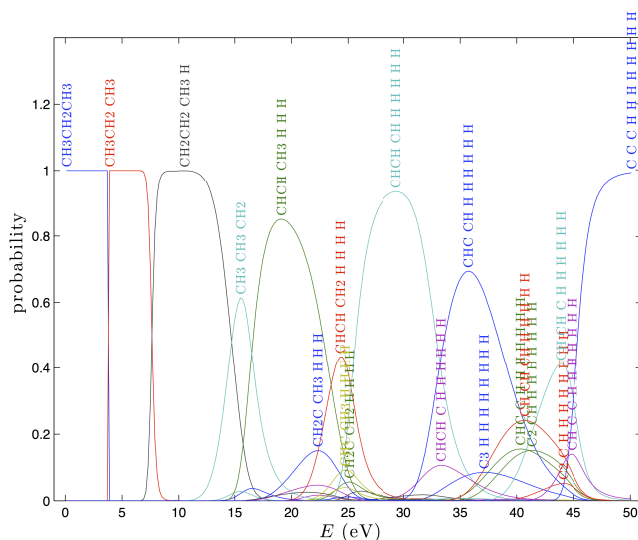


Fig. 5.6 – Probabilité d’occurrence des partitions du propane en fonction de l’énergie d’excitation en utilisant la base constituée par la méthode **G2** en excluant l’apparition de l’état singulet de CHCCH.

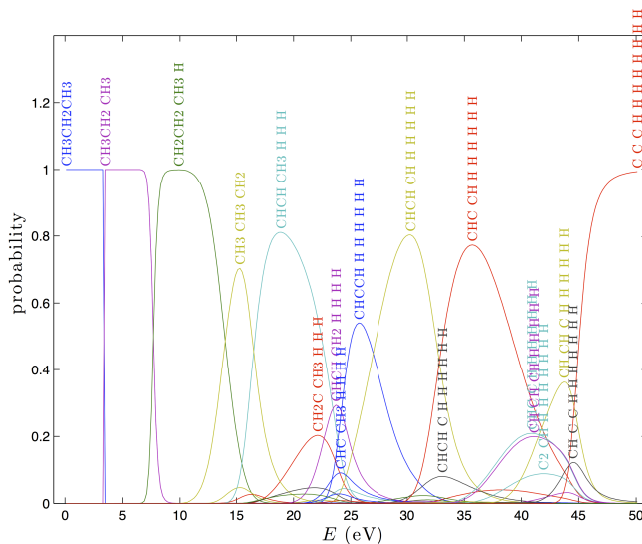


Fig. 5.7 – Probabilité d’occurrence des partitions du propane en fonction de l’énergie d’excitation en utilisant la base constituée par la méthode **b3lyp/6-311++G\*\*** en excluant l’apparition de l’état singulet de CHCCH.

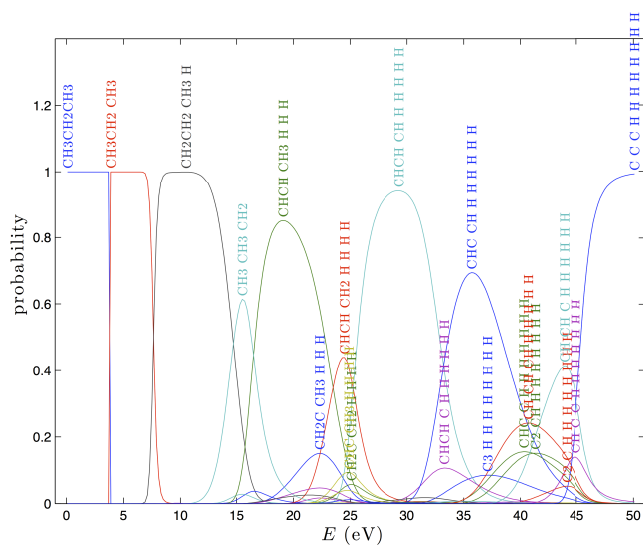


Fig. 5.8 – Probabilité d’occurrence des partitions du propane en fonction de l’énergie d’excitation en utilisant la base constituée par la méthode **G2** en excluant l’apparition de l’état triplet de CHCCH.

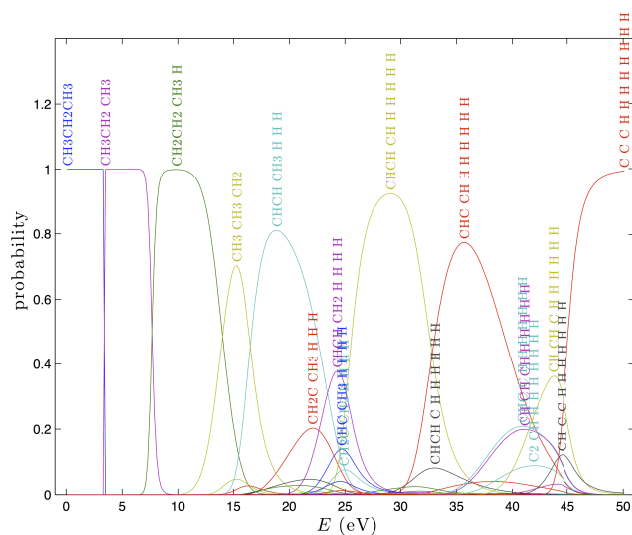


Fig. 5.9 – Probabilité d’occurrence des partitions du propane en fonction de l’énergie d’excitation en utilisant la base constituée par la méthode **b3lyp/6-311++G\*\*** en excluant l’apparition de l’état triplet de CHCCH.

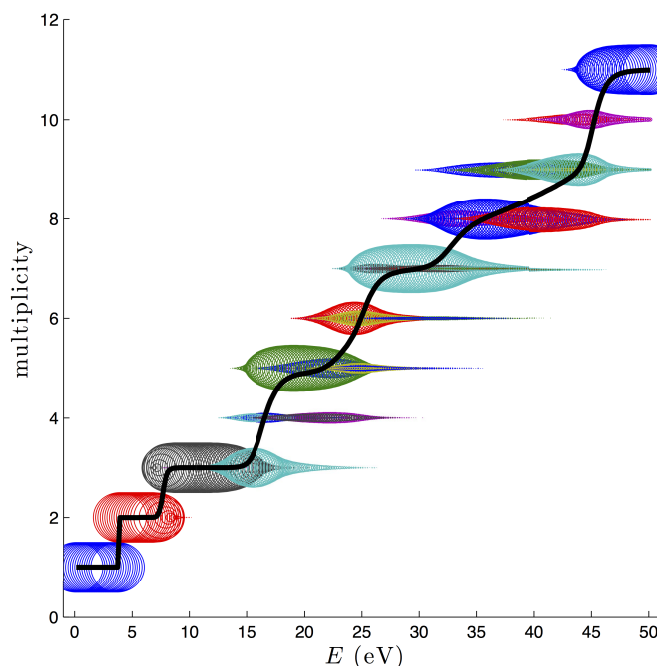


Fig. 5.10 – Convolution entre la multiplicité des partitions et l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode **G2**.

Fig.5.11). On remarque que plusieurs partitions peuvent avoir une même multiplicité. Chaque partition est représentée par une courbe. Le centre du cercle donne l'énergie d'excitation et sa surface est proportionnelle à sa probabilité. On note que la multiplicité moyenne est linéaire en fonction de l'énergie pour les deux bases utilisées et que la dispersion énergétique diminue avec l'augmentation de la multiplicité. Ces deux résultats sont identiques à ceux obtenus dans le cas d'agrégats de carbone [50], [68].

### 5.2.2 Diagramme de fragmentation du propène

Les figures 5.12 et 5.13 représentent les diagrammes de fragmentation du propène, obtenus en utilisant les propriétés des fragments calculées respectivement par la méthode G2 (Fig. 5.12) et la méthode b3lyp/6-311++G\*\* (Fig. 5.13). La fragmentation du propène implique 67 voies possibles. On retrouve les mêmes 9 voies de fragmentations principales dans les deux diagrammes ainsi qu'une voie majeure supplémentaire, CHCCH/4H, pour la méthode b3lyp/6-311++G\*\*, ce qui est similaire aux observations faites dans le cas du propane. Les résultats obtenus avec la méthode b3lyp/6-311++G\*\* sont entre parenthèses dans la suite de ce paragraphe. La fragmentation du propène commence à partir de 3.7 eV (3.5 eV) et consiste en la rupture d'une liaison carbone-hydrogène, formant la partition

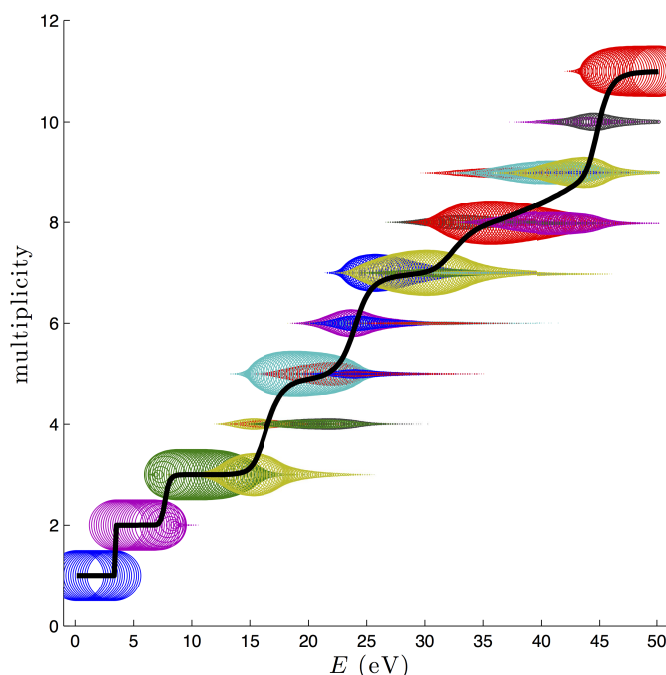


Fig. 5.11 – Convolution entre la multiplicité des partitions et l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode b3lyp/6-311++G\*\*.

$\text{CH}_2\text{CHCH}_2/\text{H}$ , jusqu'à 5.4 eV (4.7 eV). Ce premier résultat est différent de la fragmentation du propane qui privilégiait la rupture d'une liaison carbone. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une liaison carbone double dans le propène, qui stabilise le radical  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  formé par la rupture d'une liaison C-H. Entre 5.4 eV et 8.2 eV (4.7 eV et 8.3 eV), la voie de fragmentation dominante est celle créée par la rupture d'une liaison carbone-carbone, qui forme la partition  $\text{CH}_2\text{CH}/\text{CH}_3$ . Elle est suivie par une voie dominante constituée de trois fragments,  $\text{CHCH}/\text{CH}_3/\text{H}$ , entre 8.2 eV et 15.5 eV (8.3 eV et 15.4 eV). La partition  $\text{CHCH}/\text{CH}_2/2\text{H}$  a une probabilité maximale de 40.3% à 16.3 eV (59.9% à 17 eV). On note, entre 17.3 et 20.9 eV, la présence d'une partition majoritaire,  $\text{CHCCH}/4\text{H}$ , avec une probabilité maximale 78.5%, qui est spécifique à la méthode b3lyp/6-311++G\*\*. Entre 18.7 eV et 25.1 eV (21.1 eV et 25.5 eV), la voie de fragmentation dominante est constituée de 5 fragments,  $\text{CHCH}/\text{CH}/3\text{H}$ , avec une probabilité maximale de 94.4% (76.6%). La voie de fragmentation majeure suivante est constituée de 6 fragments  $\text{CHC}/\text{CH}/4\text{H}$  entre 26 et 30.5 eV (25.5 et 31.4 eV) avec une probabilité maximale de 73.8% (83.3%). Deux voies majeures composées chacune de 7 fragments,  $\text{CHC}/\text{C}/5\text{H}$  entre 29.9 et 35.9 eV (29.7 et 36.9 eV) avec une probabilité maximale de 20.8% (27.4%) et  $2\text{CH}/\text{C}/4\text{H}$  entre 32.3 et 38.3 eV (33.1 et 38.1 eV) avec une probabilité maximale de 41.4% (38.9%) apparaissent ensuite. Enfin, pour toute excitation supérieure à 37.9 eV

(37.8 eV), la voie dominante est constituée de 9 fragments, 3 C/6 H, et correspond à la dissociation complète du propène. Cette voie devient la voie unique, avec une probabilité d'occurrence supérieure à 99.99%, pour les énergies d'excitation supérieures à 45.5 eV.

### 5.3 Comparaison des probabilités d'occurrence obtenues grâce au modèle avec les mécanismes connus de décomposition du propane et du propène

Cette partie est consacrée à la comparaison des résultats du modèle MMMC aux résultats expérimentaux de notre étude et ceux de la littérature pour la dissociation du propane et du propène. Le tableau 5.5 regroupe les énergies des liaisons covalentes du propane et du propène. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues grâce aux calculs *ab-initio*. Les mécanismes proposés pour décrire la dissociation d'un COV par un plasma non-thermique d'azote impliquent un transfert d'énergie, soit par collision inélastique entre les électrons et le COV, soit par le quenching des états métastables de l'azote,  $N_2^*$ , par le COV, qui peuple les états excités du COV. Ces états excités vont se relaxer par différents processus dont la dissociation. Le transfert d'excitation électronique nécessite que les niveaux électroniques d'énergie des COV soient comparables à ceux des métastables. Ainsi, en utilisant les états excités effectifs de l'azote du tableau 1.3, on peut définir les différents intervalles d'énergie d'excitation que nous devons considérer dans notre comparaison.

	C–C	C=C	C–H (groupe méthyle)	C–H (groupe CH <sub>2</sub> )	C–H
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.838	–	4.375	4.254	–
G2	3.8230	–	4.3892	4.2695	–
b3lyp/6-311++G**	3.4424	–	4.1987	4.0218	–
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.419	7.266	3.825	4.852	4.532
G2	4.3593	7.8559	3.7878	4.8409	4.6668
b3lyp/6-311++G**	4.0300	7.8396	3.5837	4.6749	4.4491

Tab. 5.5 – Énergies de liaison (en eV) pour le propane et le propène, issues de [65] et des calculs *ab-initio*.

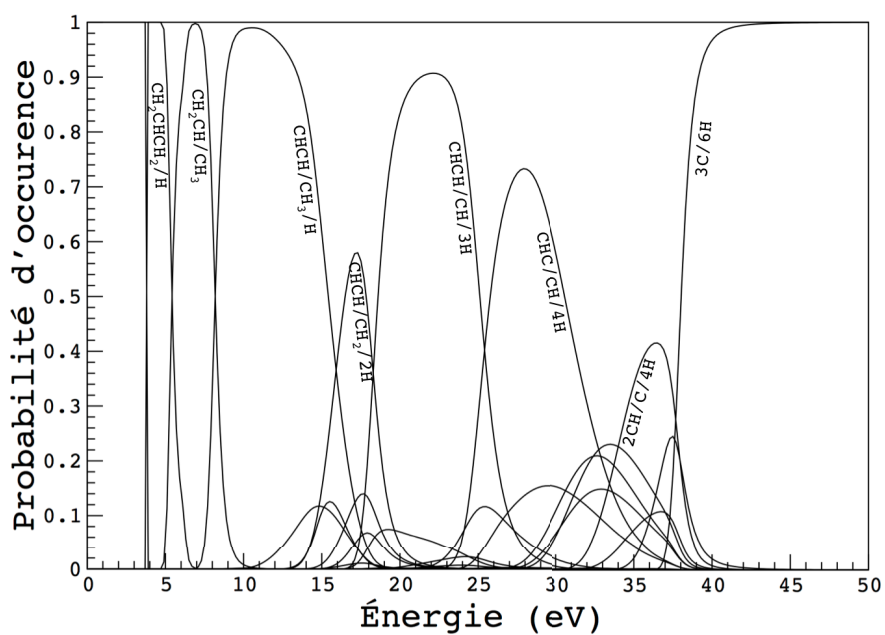


Fig. 5.12 – Probabilité d'occurrence des partitions du propène en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode G2.

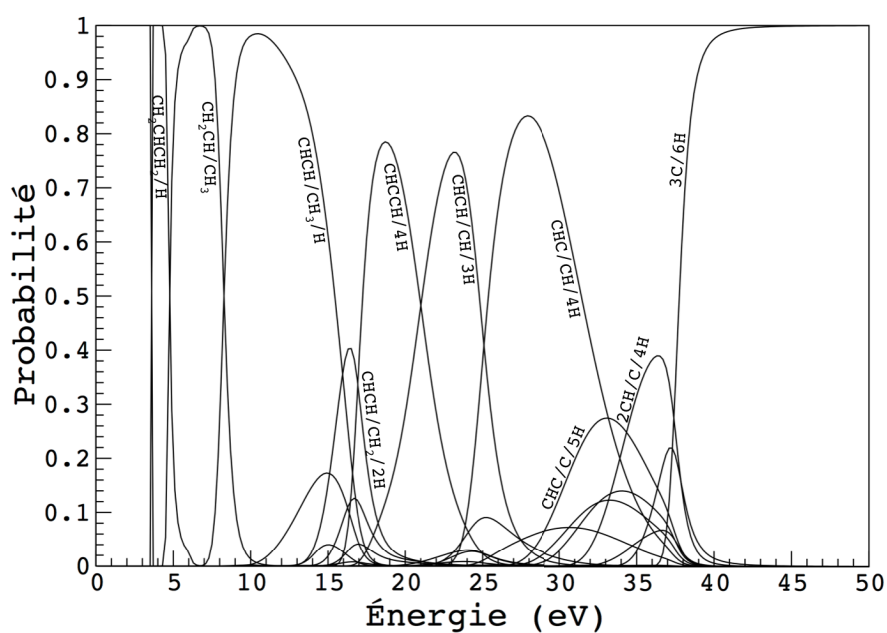
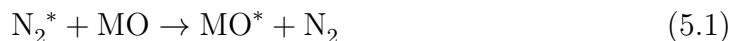


Fig. 5.13 – Probabilité d'occurrence des partitions du propène en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant la base constituée par la méthode b3lyp/6-311++G\*\*.

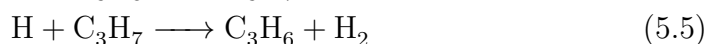
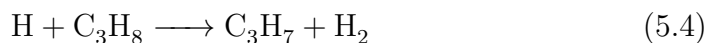
### 5.3.1 Les résultats expérimentaux de la décharge UV510

Dans leurs travaux sur la dissociation du propane et du propène par un plasma non-thermique d'azote, Moreau et al. [32] et Pasquiers et al. [29], [30] proposent comme mécanisme dissociatif dominant, le quenching des métastables de l'azote  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  par les COV. Ces deux états métastables ont une énergie respective de 6.17 eV et 8.4 eV, ce qui est suffisant pour rompre n'importe quelle liaison covalente du propane ou du propène (Tab. 5.5), à l'exception de la double liaison carbone  $C=C$ , qui est rompue seulement par quenching avec l'état métastable  $N_2(a')$ . Ces deux valeurs d'énergie correspondent au seuil minimum d'énergie pour l'excitation par collisions électroniques des états effectifs décrits dans le tableau 1.3. De plus, il est raisonnable de considérer qu'en raison du transfert d'excitation entre les états excités ou de la relaxation des niveaux vibrationnels constituant un état effectif, l'état de plus basse énergie est le plus peuplé en post-décharge. En se basant sur le tableau 1.3, on va considérer comme intervalle énergétique de comparaison [6, 7.1] eV pour le quenching de l'état  $N_2(A)$  et [8.2, 9.1] eV pour le quenching de l'état  $N_2(a')$ . La décomposition d'une molécule organique (MO) par quenching avec les états métastables de l'azote ( $N_2^*$ ) se déroule selon le mécanisme d'excitation/relaxation-dissociative suivant :



Les produits possibles, équivalents aux fragments d'une partition, sont pour le propane :  $CH_3CHCH_2/H_2$ ,  $CH_3CH_2CH_2/H$  ou  $CH_3CH_2/CH_3$ . Pour le propène, on a les produits suivants :  $CH_2CHCH_2/H$  et  $CH_2CH/CH_3$ . Plusieurs remarques sont à faire avant de comparer les résultats :

- ce mécanisme propose parmi les résultats de la dissociation du propane une partition contenant un fragment,  $H_2$ , produit par une réaction de recombinaison comme par exemple :



Le modèle MMMC ne prend pas en compte de telles réactions pour générer les fragments composant une partition, car les processus de recombinaisons ont été exclus du modèle. Pour tenir compte de cette partition pour les comparaisons, on va l'approximer par une combinaison des partitions  $CH_3CH_2CH_2/H$  et  $CH_3CHCH_2/2H$  générées par le modèle et qui produisent les réactifs des réactions de recombinaison (5.3) à (5.5). La probabilité d'occurrence



moyenne de cette partition sera la somme de celles des deux autres sur les intervalles d'énergie d'excitations considérés.

- Parmi les partitions prédites expérimentalement pour la dissociation du propène, celle impliquant la rupture d'une liaison C–H du groupe CH<sub>2</sub> n'est pas retenue et celle impliquant une liaison C–H du groupe méthyle est considérée comme dominante. Ce choix s'explique par l'important écart, 1 eV, entre les énergies de liaison des liaisons C–H de ces groupes (Tab.5.5). De plus, le fragment formé (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), probablement à cause de la symétrie de sa structure, correspond à une molécule plus stable (énergie du niveau fondamental plus basse) que la molécule CH<sub>3</sub>CHCH.

Le tableau 5.6 présente les probabilités moyennes d'occurrence des différentes partitions prédites par le modèle (3<sup>ème</sup> colonne) et calculées en faisant la moyenne des probabilités sur l'intervalle d'énergie précisé dans la seconde colonne et les rapports de branchement des partitions envisagées par le quenching des métastables de l'azote, N<sub>2</sub>(A) et N<sub>2</sub>(a'), par le propane et le propène issus de [32], [30]. Les rapports de branchement expérimentaux sont obtenus en utilisant un modèle cinétique 0D décrit dans [32]. Ces rapports sont ajustés pour obtenir un accord entre les concentrations finales calculées par le modèle 0D et celles mesurées expérimentalement. Avant de comparer les résultats, résumés dans le tableau 5.6, il faut noter que le modèle MMMC tient seulement compte de la possibilité d'une excitation dissociative dès lors qu'elle dépasse une énergie de 3.7 eV (Fig. 5.12). Dans le cas du propène, il a été montré qu'il existe aussi une excitation non-dissociative :  $C_3H_6 + N_2(A) \longrightarrow C_3H_6^* + N_2$  avec un rapport de branchement de 45% [30].

Dans le cas du propane, le modèle MMMC prévoit comme voie quasi-unique la rupture d'une liaison C–C pour le quenching de l'état N<sub>2</sub>(A). Les processus impliquant la rupture d'une liaison C–H du groupe méthyle et du groupe H<sub>2</sub> supposés comme équivalents aux mécanismes dominants prévus expérimentalement ont une probabilité d'occurrence négligeable ( $< 10^{-1}\%$ ). Les rapports de branchement expérimentaux prévoient la rupture d'une liaison C–H du groupe méthyle pour 35% des cas et celles de deux liaisons C–H pour 65%. L'absence de recombinaison par le modèle MMMC interdit à des radicaux tels que C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> et H de se stabiliser en se recombinant en C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>. La formation de H<sub>2</sub>, permettant de créer deux molécules stables, libère de l'énergie. Dans le cas du modèle MMMC où on ne considère que la rupture de deux liaisons C–H pour produire du C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, l'énergie totale d'excitation à fournir est nécessairement plus importante.

Dans le cas du propène, le modèle MMMC prévoit aussi comme voie majoritaire la rupture d'une liaison C–C, en moyenne de 60% pour les deux métastables, et

réaction	énergie (eV)	probabilité d'occurrence (G2)	rapport de branchement [32],[30]
<i>propane</i>			
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2(\text{A}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}$	[6, 7.2]	$4.2 \times 10^{-11}\%$	35%
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2(\text{a}') \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}$	[8.2 ,9.1]	$6.5 \times 10^{-16}\%$	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2(\text{A}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{H}_2$	[6, 7.2]	$3.0 \times 10^{-6}\%$	65%
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2(\text{a}') \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{H}_2$	[8.2 ,9.1]	$3.9 \times 10^{-2}\%$	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2(\text{A}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3$	[6, 7.2]	99.5%	$< 1 \times 10^{-2}\%$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2(\text{a}') \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3$	[8.2 ,9.1]	2.1%	
<i>propène</i>			
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2(\text{A}) \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}$	[6;7.2]	3.3%	27.5%
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2(\text{a}') \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}$	[8.2;9.1]	$2.1 \times 10^{-4}\%$	
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2(\text{A}) \longrightarrow \text{CH}_2\text{CH} + \text{CH}_3$	[6;7.2]	96.6%	27.5%
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2(\text{a}') \longrightarrow \text{CH}_2\text{CH} + \text{CH}_3$	[8.2;9.1]	19.2%	

Tab. 5.6 – Rapport de branchement entre les différentes voies de dissociation possibles.

en voie minoritaire la rupture d'une liaison C–H du groupe méthyle. Expérimentalement, ces rapports de branchement sont équiprobables à 27.5%. Il faut noter que la voie  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2/\text{H}$  est prédite comme majoritaire pour la gamme d'énergie d'excitation [3.9, 4.9]eV. Donc en moyenne sur l'intervalle [3.9, 9.1]eV, on trouve des probabilités d'occurrence 31.7% pour la partition  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2/\text{H}$  et 50.7% pour la partition  $\text{CH}_2\text{CH}/\text{CH}_3$ . Si on considère, comme les résultats expérimentaux l'ont prouvé, que 45% de l'énergie d'excitation sert à créer des états excités non-dissociatifs du propène, les rapports de branchement prédits par le modèle MMMC sur l'intervalle [3.9, 9.1]eV valent : 17.4% pour la partition  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2/\text{H}$  et 27.6% pour la partition  $\text{CH}_2\text{CH}/\text{CH}_3$ . Ces prédictions sur un intervalle continu sont en accord avec les prévisions expérimentales.

### 5.3.2 Les résultats expérimentaux de la décharge DCNHC

Dans les mécanismes de dissociation par la décharge UV510, les états excités de l'azote,  $\text{N}_2(\text{C})$  et  $\text{N}_2(\text{E})$  (Tab. 1.3), ainsi que les collisions électroniques inélastiques ont été négligés, car la valeur du champ réduit dans la décharge limite leur importance. Cependant, en raison du fort champ réduit existant dans la DCNHC, il est raisonnable de supposer la présence non-négligeable d'électrons avec des énergies supérieures à 10 eV (valeur fréquente pour les électrons d'une tête de streamer). Dès lors, on ne peut plus négliger les états excités de l'azote,  $\text{N}_2(\text{C})$  et  $\text{N}_2(\text{E})$ , avec des énergies respectives de 11.03 eV et [11.88, 12.25]eV et les collisions électroniques mettant en jeu les états radiatifs du propane, à partir de 9.13 eV, la section efficace de collision électronique restant importante pour une large gamme

d'énergie [69]. Par conséquent, en plus des probabilités déjà décrites pour les métastables de l'azote  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  dans la section 5.3.1, on va aussi considérer les probabilités d'occurrence sur la gamme d'énergie allant de 9.1 à 12.3 eV pour les partitions du propane.

En prenant en compte les collisions électroniques et les états excités de l'azote,  $N_2(C)$  et  $N_2(E)$ , qui correspondraient à une gamme d'énergie d'excitation [9.1, 12.3] eV on trouve comme partitions dominantes, des partitions de multiplicité 3 :  $CH_2CH_2/CH_3/H$  à 99.49%,  $2CH_3/CH_2$  à 0.46% et à l'état de traces on a aussi les partitions :  $CH_3CH_2/CH_3$  (0.015%),  $CH_3CHCH_2/2H$  (0.04%) et  $CH_2CH_2CH_2/2H$  ( $1.1 \times 10^{-4}\%$ ). Ces partitions ajoutées à celle prédites pour les états  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  permettent de créer les réactifs nécessaires pour la cinétique de post-décharge impliquant les réactions du tableau 3.1 et responsables en partie de la production des espèces détectées par chromatographie.

Les prédictions obtenues grâce au modèle MMMC pour le propane montrent les mêmes réactions dominantes pour les énergies d'excitations inférieures à 9.1 eV que les mécanismes de dissociation du propane utilisés pour modéliser la pyrolyse dans [70], [71]. Le mécanisme de dissociation pour le propane et le propène par pyrolyse prévoit comme réactions initiales :



Avec une énergie d'activation de 3.63 eV pour la réaction (5.6) [71], 3.38 eV pour la réaction (5.7) et 3.72 eV pour la réaction 5.8, pour une température entre 1300 et 1400 K. Cependant, dans la pyrolyse, l'excitation provient du chauffage du milieu et correspond à un effet de la température (énergie cinétique) alors que dans les plasmas non-thermiques il s'agit de transfert d'excitation (énergie potentielle). De plus, l'effet de la température sur la cinétique n'est pas négligeable.

## 5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons validé une nouvelle approche pour générer toutes les partitions possibles d'une molécule à l'exclusion des partitions de recombinaison et calculer le poids combinatoire qui leur est associé. L'étude de l'effet du choix du couple méthode de calcul et base de fonctions a montré qu'il était nécessaire de prendre en compte la polarisation des atomes d'hydrogène au sein des molécules pour obtenir des paramètres de l'état fondamental ayant le meilleur accord avec

la valeur de l'énergie du niveau fondamental et la géométrie d'équilibre, obtenues expérimentalement. Entre les deux méthodes de calcul (b3lyp et G2) il existe des différences sur les probabilités d'occurrence de certaines partitions, notamment dans la gamme d'énergie de [20, 30]eV. Il y a peu de différences pour les basses énergies. La corrélation entre la multiplicité et l'énergie d'excitation reste linéaire malgré les changements de méthode pour générer les partitions et de méthode de calcul pour obtenir les paramètres des fragments.

La comparaison des résultats du modèle MMMC avec nos résultats expérimentaux et ceux de précédentes études renseigne sur plusieurs choses : premièrement la composition des partitions majoritaires sur les intervalles d'énergie considérés fournissent des fragments en accord avec la réactivité prévue en post-décharge pour expliquer la nature des sous-produits mesurés,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $CH_4$  en considérant les énergies de tous les états excités de l'azote décrits dans le tableau 1.3 et les collisions électroniques. Cependant, quand on confronte les résultats de la modélisation à ceux obtenus pour une décharge homogène, les mécanismes de dissociation impliquant un dépôt d'énergie par quenching des états métastables de l'azote,  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  par le propane, les voies dominantes diffèrent. En effet, le modèle prévoit comme voie dominante la rupture d'une liaison C–C, celle-ci ayant l'énergie de liaison la plus basse. Expérimentalement, on prévoit comme voies majoritaires la rupture d'une (35%) ou de deux liaisons C–H (65%). Des travaux sur la décomposition de l'éthane ( $C_2H_6$ ) ont montré qu'une dissociation impliquant la production de  $H_2$  en une seule étape était possible. Il est envisageable que le même genre de mécanisme soit en jeu pour le propane, et il serait nécessaire de comprendre ce mécanisme pour éventuellement l'intégrer au modèle MMMC. Dans le cas du propène, les prédictions du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux, à condition de considérer la gamme d'excitation [3.9, 9,1]eV et que la dissociation ne représente que 55% des transferts d'excitation possibles. Ce dernier résultat met en évidence une autre limite du modèle MMMC, la non-prise en compte de la possibilité pour des énergies d'excitation supérieures à la plus basse énergie de liaison de la molécule, qu'un état excité de la molécule soit créé sans conduire à sa fragmentation.



---

## Conclusions

---

L'étude expérimentale et théorique décrite dans ce mémoire de thèse porte sur la dissociation des COV, notamment le propane, par une décharge non-thermique à pression atmosphérique et sa modélisation par une approche statistique. La décharge, utilisée pour cette étude, est créée par une impulsion haute-tension de 80 à 100 kV avec une front de montée de 15.5 à 20 kV ns<sup>-1</sup> et une durée d'une dizaine de nanosecondes. Ce choix se justifie par des résultats obtenus dans de précédentes études, utilisant des impulsions haute-tension similaires en géométrie pointe-plan, où une décharge diffuse couvrant un large volume de l'espace inter-électrodes pouvait être créée. Les plasmas non-thermiques sont connus pour créer une importante réactivité et d'autres types de décharges ont été étudiés pour la dissociation de COV. Un des objectifs de cette étude était d'évaluer le potentiel de conversion de la décharge diffuse créée dans notre réacteur et de le comparer aux résultats d'études précédemment menées dans le laboratoire pour d'autres types de décharges, notamment une décharge homogène photo-déclenchée et une DBD.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à caractériser la décharge. En effet, la géométrie utilisée pour le réacteur (fil-cylindre), le matériau de l'anode (tungstène) et l'amplitude de l'impulsion de tension étant différents de ceux utilisés en géométrie point-plan [35], il fallait s'assurer du caractère diffus de la décharge créée. Il s'est avéré que dans ces conditions expérimentales, la décharge créée présentait un caractère diffus autour de l'anode, jusqu'à un rayon d'extension de 5 mm. Sa propagation jusqu'à la cathode se poursuit sous la forme de plumes de plasma (filaments diffus). La vitesse de formation de cette décharge est plus grande d'un ordre de grandeur que la vitesse de propagation typique d'un streamer. Une hypothèse avancée pour expliquer la formation de ce type de décharge est l'existence d'un auto-ensemencement en électrons germes du milieu par un rayonnement X issu de l'anode. Il est supposé qu'en présence de champ électrique intense, certains électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour être continuellement accélérés. Ils sont alors appelés électrons *runaway*. Ces électrons, quand ils arrivent à l'anode, vont interagir avec celle-ci de deux manières, soit émettre

un rayonnement de freinage sous l'influence des noyaux lourds, soit en excitant les couches électroniques externes des atomes de l'anode, qui vont se relaxer en émettant un rayonnement de photon. Ces deux rayonnements appartiennent à la gamme des X et sont émis de manière isotrope. Les photons X vont pénétrer dans le milieu inter-électrodes et créer des électrons germes qui seront alors disponibles pour participer au développement de la décharge. Dans le but d'obtenir le plus grand volume de décharge diffuse possible, certains paramètres expérimentaux ont été modifiés. Premièrement, le matériau constituant l'anode a été changé pour un fil de cuivre. La décharge créée dans ces conditions s'est avérée avoir une partie diffuse moins étendue et les plumes de plasma formées étaient plus fines et mieux réparties dans l'espace. De plus, bien que la vitesse de formation de la décharge était comparable, l'initiation de la décharge semblait retardée de 2 à 3 ns. L'explication de ce "ralentissement" tiendrait, comme pour la formation des décharges diffuses, au caractère moins pénétrant des photons X. Si le rayonnement provient de la relaxation des couches externes des atomes de l'anode, alors l'énergie des photons va dépendre de la nature de ces atomes. Des atomes de cuivre vont émettre un rayonnement de 8 keV, tandis que pour des atomes de tungstène ce rayonnement sera de 60 keV. La distance d'absorption augmentant avec l'énergie, l'ensemencement en électrons germes devrait être plus profond avec un rayonnement plus énergétique. C'est effectivement ce que tendraient à confirmer nos résultats. Cependant, pour en être certain, il serait nécessaire de mettre en évidence la présence de ces photons X et de quantifier leurs niveaux d'énergie. D'autres matériaux pour l'anode pourraient être aussi envisagés en fonction de l'énergie du rayonnement X émis par la relaxation de leur couche externe, pour augmenter le volume de la partie diffuse de la décharge. Le second paramètre expérimental à avoir été modifié fut la nature du gaz dans lequel la décharge se développe. Dans l'azote pur, on observe la formation d'une décharge purement filamentaire. Ce résultat avait déjà été observé dans d'autres types de décharges non-thermiques. L'ajout de traces de propane dans de l'air sec provoque une constriction de la décharge qui prend une forme multi-filamentaire, ce qui en accord avec des observations faites pour la géométrie pointe-plan. Enfin, il pourrait être intéressant de voir l'influence des caractéristiques de l'impulsion, amplitude et front de montée, sur le développement de la décharge.

En parallèle aux observations du développement de la décharge dans l'azote ou l'air, avec des traces de propane à différentes concentrations, des mesures visant à identifier et quantifier les espèces présentes dans la post-décharge ont été effectuées. Dans l'azote, elles ont montré que la dissociation du propane par la décharge créait du propène, de l'éthane, un mélange éthène/acétylène et du méthane, qui est le produit majoritaire. Le mécanisme proposé pour la dissociation du propane

implique des collisions électroniques inélastiques qui vont exciter les états d'énergie supérieure à 9.17 eV du propane, et le quenching des états métastables de l'azote par le propane. Les sous-produits de ce mécanisme vont ensuite réagir entre eux ou être aussi dissociés selon un mécanisme similaire. L'ajout de 20% d'oxygène au mélange introduit des réactions d'oxydation du propane et ses sous-produits par notamment l'oxygène atomique. L'évolution de la concentration d'oxygène atomique en fonction de la concentration initiale de propane est mesurée indirectement en suivant la concentration d'ozone dans la décharge. La production d'ozone nécessite que de l'oxygène atomique soit présent. Cependant, la concentration d'ozone dans la décharge diminue quand la concentration initiale de propane augmente, ce qui signifie que l'oxygène atomique sert principalement à oxyder le propane et ses sous-produits. D'ailleurs, des molécules organiques oxydées sont visibles sur les chromatogrammes réalisés en post-décharge. Cependant, par rapport à la décharge dans l'azote, l'efficacité de conversion du propane est peu ou pas améliorée, hormis aux basses concentrations de propane. Ce résultat peut s'expliquer par le quenching de certains métastables de l'azote par l'oxygène moléculaire pour produire de l'oxygène atomique. L'efficacité énergétique de la DCNHC est 2 fois plus importante que celle d'une DBD et 3 fois plus que celle d'une décharge photo-déclenchée (UV510). La décharge diffuse semble au final plus efficace que les autres décharges non-thermiques, notamment pour les faibles concentrations initiales de propane et les basses SIE.

La seconde partie du mémoire, s'est intéressée à la modélisation de la dissociation. Pour cela nous avons utilisé un modèle statistique, MMMC, développé précédemment pour étudier la fragmentation d'agrégats de carbone. Le premier travail réalisé a été d'adapter ce modèle aux molécules. En effet, contrairement aux agrégats, une molécule n'est pas seulement définie par les nombres d'atomes qui la composent, les liaisons covalentes qu'ils établissent entre eux vont définir la nature de la molécule, c'est-à-dire de quel isomère il s'agit. Pour tenir compte de cela, il a fallu ajouter un module au modèle MMMC pour lui permettre de représenter les molécules sous la forme d'un graphe, où chaque nœud représente un atome spécifique. À partir de ce graphe, un second module utilisant une fonction récursive a été développé pour créer toutes les partitions possibles de la molécule initiale. Chaque fragment d'une partition est représenté sous la forme d'un sous-graphe issu du graphe de la molécule initiale. Chaque géométrie représentée par un graphe est codée sous la forme d'un nombre entier spécifique, qui, associé aux nombres d'atomes de chaque type dans la géométrie, représente la carte d'identité de la molécule. Un autre avantage de cette approche est qu'elle exclue automatiquement toutes partitions dont un ou plusieurs fragments seraient issus d'une recombinaison, par exemple un fragment  $H_2$ . Pour pouvoir effectuer ces calculs, le



modèle avait besoin qu'on lui fournissent certaines caractéristiques des fragments possibles. Ces paramètres ont été obtenus par calcul *ab-initio*. Pour obtenir les meilleures valeurs possibles, plusieurs méthodes de calculs et bases de fonctions ont été utilisées. Les résultats obtenus pour plusieurs fragments ont été comparés entre eux et avec les valeurs obtenues expérimentalement. Ces comparaisons ont montré un relativement bon accord entre les géométries d'équilibre obtenues et entre les énergies des niveaux fondamentaux pour les méthodes de calcul avec les plus hauts niveaux de précision. L'étape suivante fut de comparer les probabilités d'occurrences calculées par le modèle pour les deux jeux de paramètres des fragments. Les probabilités de chaque partitions sont similaires pour les deux calculs, sauf dans la gamme d'énergie d'excitation [20, 30]eV, où l'un des résultats prévoit une partition dominante que l'autre prévoit comme minoritaire. Cette différence importante, s'explique par la plus grande stabilité d'un des fragments composant cette partition dans son état triplet dans la base b3lyp/6-311++G<sup>\*\*</sup>. Cette stabilité se traduit par une énergie de dissociation plus basse pour cette partition et une énergie minimale de dissociation pour ce fragment plus grande.

Enfin, la dernière comparaison menée fut entre les résultats du modèle MMMC pour la dissociation du propane et du propène avec ceux obtenus expérimentalement par la décharge diffuse de cette étude et la décharge homogène photo-déclenchée précédemment étudiée au LPGP. Les voies majoritaires permettent de créer les réactifs nécessaires à la cinétique de post-décharge responsable des sous-produits détectés dans le cas de la décharge diffuse et qui implique à la fois les collisions électroniques et le quenching des métastables de l'azote par le propane. Par contre, dans le cas de la décharge photo-déclenchée, la dissociation du propane n'implique que les deux premiers états métastables de l'azote,  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  et les rapports de branchements dominants concernent la rupture d'une ou de deux liaisons C–H, alors que le modèle MMMC prévoit une seule voie majoritaire dans la gamme d'énergie concernée, elle implique la rupture d'une liaison C–C. Le modèle semble privilégier la rupture des liaisons les moins énergétiques. De plus les résultats expérimentaux montrent qu'une des voies dominantes forme de l'hydrogène moléculaire, ce qui est exclu du modèle car supposé provenir d'un processus de recombinaison. Cependant, des études sur la conversion de l'éthane ont montré qu'il était possible d'avoir un processus de dissociation formant du  $H_2$  en une étape. Un tel mécanisme pourrait être à l'œuvre pour le propane, et il serait important de voir s'il est possible d'intégrer ce type de processus au modèle MMMC. Pour la dissociation du propène, les résultats du modèle MMMC prévoient les mêmes voies dominantes de sortie que les résultats expérimentaux, mais pas dans les mêmes proportions. Cependant, dans les mécanismes proposés pour expliquer les résultats expérimentaux, il a fallu tenir compte de l'existence de quenching non-dissociatif

de l'état  $N_2(A)$  par le propène pour 45% des réactions. Par conséquent, si on tient compte du fait que la dissociation ne représente que 55% des transferts énergétiques, alors les probabilités prédites par le modèle, une fois corrigées, sont relativement proches des rapports de branchement expérimentaux.

Des résultats intéressants et prometteurs ont pu être dégagés de cette étude ouvrant la voie vers d'autres travaux, notamment sur la présence et la caractérisation d'un rayonnement X dans la décharge diffuse et sur l'influence de l'amplitude et du front de montée de l'impulsion sur le développement de la décharge. Une identification précise des espèces réactives créées dans la décharge (spectroscopie d'émission, LIF, etc.) et une mesure du profil de température à l'intérieur du réacteur pourraient être effectuées, ce qui permettrait une meilleure modélisation de la cinétique de post-décharge. Enfin, des techniques supplémentaires de caractérisation et quantification (spectrométrie de masse, détecteur de  $CO_2$ , etc.) des composants gazeux de la post-décharge peuvent être utilisées, notamment pour des mesures résolues dans le temps. Il apparaît aussi nécessaire que le modèle MMMC puisse prendre en compte un dépôt d'énergie d'excitation sur des états excités non-dissociatifs des molécules et d'envisager l'existence de fragments qui semblent issus de mécanismes de recombinaison mais produits par une dissociation en une seule étape. Dans l'optique d'applications industrielles, il serait nécessaire d'étudier l'efficacité de conversion de la décharge pour un mélange plus réaliste et plus caractéristique d'un effluent gazeux industriel, notamment contenant des aldéhydes, et de coupler ces travaux avec une modélisation par MMMC de la décomposition de molécules du type  $C_nH_mO_y$ .



---

## Bibliographie

---

- [1] P. LE CLOIREC, “C.o.v (composés organiques volatils)”, *Techniques de l'ingénieur Traitements de l'air*, vol. TIB600., no. g1835, 2004.
- [2] C.I.T.E.P.A., “Composés organiques volatils - cov”. <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/aep-item/composes-organiques-volatils>, 2014.
- [3] B. M. PENETRANTE, R. M. BRUSASCO, B. T. MERRITT et G. E. VOGTLIN, “Environmental applications of low-temperature plasmas”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, no. 10, p. 1829–1835, 1999.
- [4] A. M. VANDENBROUCKE, R. MORENT, N. DE GEYTER et C. LEYS, “Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement.”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, no. 10, p. 30–54, 2011.
- [5] J.-M. RAX, *Physiques des Plasmas*. Dunod, 2005.
- [6] A. FRIDMAN, A. CHIROKOV et A. GUTSOL, “Non-thermal atmospheric pressure discharges”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 2, p. R1–R24, 2005.
- [7] K. HASSOUNI, F. MASSINES et J.-M. POUVESLE, *Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques, Plasmas froids : génération, caractérisation et technologies*. Université de Saint-Étienne, 2004.
- [8] Y. P. RAIZER, *Gas discharge physics*. Springer, 1987.
- [9] J. TOWNSEND, “The Conductivity produced in Gases by the Motion of Negatively-charged Ions”, *Nature*, vol. 62, no. 1606, p. 340–341, 1900.
- [10] S. PANCHESHNYI, “Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, p. 645–653, 2005.

- [11] F. SANDERS, “The Value of the Townsend Coefficient for Ionization by Collision at Large Plate Distances and Near Atmospheric Pressure”, *Phys. Rev.*, vol. 41, no. 5, p. 667–677, 1932.
- [12] L. LOEB et A. F. KIP, “Electrical Discharges in Air at Atmospheric Pressure The Nature of the Positive and Negative Point-to-Plane Coronas and the Mechanism of Spark Propagation”, *J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, p. 142, 1939.
- [13] L. LOEB et J. MEEK, “The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure.”, *J. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1794, p. 438–447, 1940.
- [14] J. MEEK, “Theory of Spark Discharge”, *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 8, p. 722–728, 1940.
- [15] E. KUNHARDT et W. BYSZEWSKI, “Development of overvoltage breakdown at high gas pressure”, *Phys. Rev. A*, vol. 21, no. 6, p. 2069–2077, 1980.
- [16] S. NIJDAM, E. V. VELDHUIZEN, P. BRUGGEMAN et U. EBERT, “An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure”, in *Plasma Chem. Catal. Gases Liq.*, chap. 1, Wiley-VCH, 2012.
- [17] A. A. MATVEYEV et V. P. SILAKOV, “Theoretical study of the role of ultraviolet radiation of the non-equilibrium plasma in the dynamics of the microwave discharge in molecular nitrogen”, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 8, no. 1, p. 162, 1999.
- [18] N. MOREAU, *Décharge nanoseconde dans l’air et en mélange air/propane Application au déclenchement de combustion*. Thèse doctorat, University Paris-Sud, 2011.
- [19] E. MARODE, “The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane I. Experimental: Nature of the streamer track”, *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 5, p. 2005, 1975.
- [20] E. MARODE, D. DJERMOUNE, P. DESSANTE, C. DENISET, P. SÉGUR, F. BASTIEN, A. BOURDON et C. LAUX, “Physics and applications of atmospheric non-thermal air plasma with reference to environment”, *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 51, no. 12, p. 124002, 2009.
- [21] U. KOGELSCHATZ, “Dielectric-barrier Discharges: their History , Discharge Physics , and Industrial Applications”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, p. 1–46, 2003.

- 
- [22] E. E. KUNHARDT, “Generation of Large-Volume, Atmospheric-Pressure, Nonequilibrium Plasmas”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 28, no. 1, p. 189–200, 2000.
- [23] B. LACOUR, V. PUECH et S. PASQUIERS, “High-pressure phototriggered discharges: Physics and applications.”, *Recent Res. Devel. Applied Phys.*, vol. 6, p. 149–191, 2003.
- [24] S. PASQUIERS, C. POSTEL, L. MAGNE, V. PUECH et G. LOMBARDI, “Study of Hydrocarbons Conversion in Air Using an Homogeneous Pre-ionised Discharge”, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 7, no. 2, p. 108–115, 2004.
- [25] L. MAGNE, S. PASQUIERS, N. BLIN-SIMIAND et C. POSTEL, “Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 10, p. 3112–3127, 2007.
- [26] D. Z. PAI, G. D. STANCU, D. A. LACOSTE et C. O. LAUX, “Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure—the glow regime”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, no. 4, p. 045030, 2009.
- [27] L. BABICH, T. LOIKO et V. TSUKERMAN, “High-voltage nanosecond discharge in a dense gas at high overvoltage with runaway electrons”, *Sov. Phys. Usp.*, vol. 33, p. 521–40, 1990.
- [28] L. BABICH, *High-Energy Phenomena in Electric Discharges in Dense Gases*. Futurepast Inc, 2006.
- [29] S. PASQUIERS, N. BLIN-SIMIAND et L. MAGNE, “Kinetics of organic molecules in pulsed plasmas of nitrogen or N<sub>2</sub> /O<sub>2</sub> mixtures at near atmospheric pressure”, *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 55, no. 12, p. 124023, 2013.
- [30] S. PASQUIERS, S. BENTALEB, P. JEANNEY, N. BLIN-SIMIAND, P. TARDIVEAU, L. MAGNE, K. GADONNA, N. MOREAU et F. JORAND, “Towards a kinetic understanding of the ignition of air-propane mixture by a non-equilibrium discharge: the decomposition mechanisms of propane”, *International Journal of Aerodynamics*, vol. 3, no. 1, p. 135–158, 2013.
- [31] J. JARRIGE, *Étude expérimentale des décharges électriques impulsives nanosecondes à pression atmosphérique. Application au traitement des effluents gazeux et à la décontamination de surface*. Thèse doctorat, Université de Rouen, 2008.

- [32] N. MOREAU, S. PASQUIERS, N. BLIN-SIMIAND, L. MAGNE, F. JORAND, C. POSTEL et J.-R. VACHER, “Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 28, p. 285201, 2010.
- [33] W. TSANG, “Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3: propane”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, p. 887–951, 1988.
- [34] R. ATKINSON, “Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over their temperature range 250-1000 K”, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 18, no. 5, p. 555–568, 1986.
- [35] P. TARDIVEAU, N. MOREAU, S. BENTALEB, C. POSTEL et S. PASQUIERS, “Diffuse mode and diffuse-to-filamentary transition in a high pressure nanosecond scale corona discharge under high voltage”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 17, p. 175202, 2009.
- [36] K. YAN, E. J. M. V. HEESCH, A. J. M. PEMEN, P. A. H. J. HUIJBRECHTS et F. M. V. GOMPEL, “A High-Voltage Pulse Generator for Corona Plasma Generation”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 38, no. 3, p. 866–872, 2002.
- [37] B. CADILHON, L. PECASTAING, T. REESS et A. GIBERT, “Low-stray inductance structure to improve the rise-time of a Marx generator”, *Electric Power Applications, IET*, vol. 2, no. 4, p. 248–255, 2008.
- [38] J. BAC, *Contribution à l’étude et à la réalisation de commutateurs et de générateurs haute tension transitoire*. Thèse doctorat, Université de Pau, 2005.
- [39] J. MILLER et H. MCNAIR, *Basic Gas Chromatography, Second Edition*. John Wiley & Sons, inc., 2009.
- [40] G. HAGELAAR et L. PITCHFORD, “Solving the boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models”. <http://www.lxcat.net>, 2005.
- [41] T. SHAO, S. YAKOVLENKO, A. KUCHEV et I. KOSTYRYA, “Energy distribution of runaway and fast electrons upon nanosecond volume discharge in atmospheric pressure air”, *Laser Physics*, vol. 16, no. 7, p. 1030 – 1049, 2006.
- [42] R. DESLATTES, E. KESSLER JR., P. INDELICATO, L. de BILLY, E. LINDROTH, J. ANTON, J. COURSEY, D. SCHWAB, C. CHANG, R. SUKUMAR, K. OLSEN et R. DRAGOSET, “X-ray Transition Energies (version 1.2)”. <http://physics.nist.gov/XrayTrans> [2015, jan. 19], 2005.

- 
- [43] Y.-D. KOROLEV et G. MESYATS, *Physics of Pulsed Breakdown in Gases*. URO-Press, 1998.
- [44] T. M. P. BRIELS, E. M. van VELDHUIZEN et U. EBERT, “Positive streamers in air and nitrogen of varying density: experiments on similarity laws”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 23, p. 234008, 2008.
- [45] S. BENTALEB, P. TARDIVEAU, N. MOREAU, P. JEANNEY, F. JORAND et S. PASQUIERS, “Filamentation of a nanosecond pulse corona discharge in air-propane mixtures at atmospheric pressure”, *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 39, no. 11, p. 2236–2237, 2011.
- [46] N. BLIN-SIMIAND, F. JORAND, L. MAGNE, S. PASQUIERS, C. POSTEL et J.-R. VACHER, “Plasma Reactivity and Plasma-Surface Interactions During Treatment of Toluene by a Dielectric Barrier Discharge”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, no. 4, p. 429–466, 2008.
- [47] L. MAGNE, N. BLIN-SIMIAND, P. JEANNEY et S. PASQUIERS, “Propene and propane decomposition in atmospheric nitrogen plasmas”, in *40<sup>th</sup> European Physical Society Conference on Plasma Physics*, 2013.
- [48] G. MARTINET, S. DÍAZ-TENDERO, M. CHABOT, K. WOHRER, S. NEGRA, F. MEZDARI, H. HAMRITA, P. DÉSESQUELLES, A. PADELLEC, D. GARDÉS, L. LAVERGNE, G. LALU, X. GRAVE, J. CLAVELIN, P.-A. HERVIEUX, M. ALCAMÍ et F. MARTÍN, “Fragmentation of Highly Excited Small Neutral Carbon Clusters”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 6, p. 063401, 2004.
- [49] S. DÍAZ-TENDERO, P.-A. HERVIEUX, M. ALCAMÍ et F. MARTÍN, “Statistical fragmentation of small neutral carbon clusters”, *Phys. Rev. A*, vol. 71, no. 3, p. 1–15, 2005.
- [50] D.-T. NGA, *Étude théoriques de la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone  $C_n$  et des hydrocarbures  $C_nH$* . Thèse doctorat, Université Paris-Sud, 2011.
- [51] D. GROSS, “Statistical decay of very hot nuclei - the production of large clusters”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 53, no. 5, p. 605, 1990.
- [52] D. GROSS et P.-A. HERVIEUX, “Statistical fragmentation of hot atomic metal clusters”, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 35, no. 1, p. 27–42, 1995.
- [53] A. BRETTO, A. FAISANT et F. HENNECART, *Éléments de théorie des graphes*. Springer-Verlag France, 2012.



- [54] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007.
- [55] E. CANCÈS, C. LE BRIS et Y. MADAY, *Méthodes mathématiques en chimie quantique*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [56] S. BACHRACH, *Computational Organic Chemistry*. Wiley, 2007.
- [57] C. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, 2002.
- [58] D. SHOLL et J. STECKEL, *Density Functional Theory – A practical introduction*. Wiley, 2009.
- [59] W. KOHN et P. HOHENBERG, “Inhomogenous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. 864–871, 1964.
- [60] W. KOHN et L. SHAM, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. 1133–1138, 1965.
- [61] G. HERZBERG, *Electronique Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, New-York, 1966.
- [62] K. KUCHITSU, *Structure of Free Polyatomic Molecules - Basic Data*. Springer Berlin, 1998.
- [63] E. VAJDA, J. TREMMEL, B. ROZSONDAI, I. HARGITTAI, A. K. MALTSEV, N. D. KAGRAMANOV et O. M. NEFEDOV, “Molecular structure of allyl radical from electron diffraction”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, no. 15, p. 4352–4353, 1986.
- [64] K. HELLWEGE et A. HELLWEGE, *Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics: Structure Data of Free Polyatomic Molecule*, vol. 7. Springer-Verlag Berlin, 1976.
- [65] Y.-R. LUO, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, 2007.
- [66] D. HABIBOLLAHZADEH, J. MURRAY, M. GRODZICKI, J. SEMINARIO et P. POLITZER, “C-H Bond dissociation of acetylene: Local density functional calculations”, *International journal of quantum chemistry*, vol. 42, no. 2, p. 267–272, 1992.
- [67] C. COLLEGE, “Molecular structure calculations”. <http://www.colby.edu/chemistry/webmo/mointro.html>.

- [68] M. CHABOT, S. DELLA NEGRA, L. LAVERGNE, G. MARTINET, K. WOHRER-BÉROFF, R. SELLEM, R. DANIEL, J. LE BRIS, G. LALU, D. GARDÈS, J. SCARPACI, P. DÉSESQUELLE et V. LIMA, “Shape analysis of current pulses delivered by semiconductor detectors: A new tool for fragmentation studies of high velocity atomic clusters and molecules”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 197, no. 1–2, p. 155 – 164, 2002.
- [69] A. CHOUKI, *Détermination des sections efficaces de collision électron-molécule dans l'éthane, le propane et l'isobutane*. Thèse doctorat, Université de Toulouse 3, 1994.
- [70] C. WESTBROOK et W. PITZ, “A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for oxidation and pyrolysis of propane and propene”, *Combustion Science and Technology*, vol. 37, no. 3-4, p. 117–152, 1984.
- [71] D. HAUTMAN, R. SANTORO, F. DRYER et I. GLASSMAN, “An overall and detailed kinetic study of the pyrolysis of propane”, *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 13, no. 2, p. 149–172, 1981.